

**ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA EN FASE LÍQUIDA DE  
FURFURAL UTILIZANDO CATALIZADORES DE Cu Y Pd**

**Jenifer Sarmiento Carreño**

**Noel Galvis Rueda**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO- QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

**ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA EN FASE LÍQUIDA DE  
FURFURAL UTILIZANDO CATALIZADORES DE Cu Y Pd**

**Presentado por:**

**Jenifer Sarmiento Carreño**

**Noel Galvis Rueda.**

**Trabajo de grado para optar al título de  
INGENIERO QUÍMICO**

**DIRECTOR:**

**Prof. Ramiro Martínez Rey, Ph. D.**

**CODIRECTORA:**

**Prof. María Paola Maradei García, Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO- QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2012**

## **AGRADECIMIENTOS**

*A Dios, quien en su inmensa sabiduría y bondad permitió alcanzar de forma satisfactoria los objetivos propuestos.*

*A nuestros padres y hermanos, por su amor, oraciones, comprensión y compañía a lo largo de mi vida.*

*A nuestro director de proyecto, Prof. Ramiro Martínez Rey, por la oportunidad de trabajar bajo su asesoría y por su respaldo como líder del proyecto.*

*A nuestra codirectora, Prof. María Paola Maradie García, pues a partir de su constante orientación y preocupación se logró dar termino a la tesis.*

*A nuestros amigos, que en innumerables ocasiones aportaron con sus oraciones y consejos al desarrollo del mismo.*

## Tabla de contenido

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	15
2. METODOLOGÍA	19
2.1. Selección de los catalizadores	19
2.2. Pruebas catalíticas	19
2.2.1. Material utilizado	19
2.2.2. Solventes	21
2.2.3. Temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador	21
2.3. Definición de protocolos experimentales.	21
2.3.1. Verificación de fugas	22
2.3.2. Protocolo de secado y activación	22
2.3.3. Protocolo de arranque	23
2.3.4. Protocolo de parada del reactor	23
2.4. Caracterización de productos	23
2.4.1. Análisis cromatográfico.	24
2.4.1.1. Método 1 de cromatografía	24
2.4.1.2. Método 2 de cromatografía	25
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	26
3.1. Preparación y caracterización de catalizadores	26
3.1.1. Preparación de catalizadores.	26
3.1.2. Caracterización de los catalizadores	27
3.2. Pruebas	28
3.3. Selección del disolvente	29
3.3.1. Efecto del disolvente	29
3.3.1.1. Catalizador de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	30
3.3.1.2. Catalizador de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	31
3.4. Efectos de la variación del tiempo de reacción	35
3.4.1. Catalizador $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	35

3.4.2. Catalizador Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36
3.5. Efectos de la variación en la temperatura de reacción	36
3.5.1. Catalizador Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37
3.5.2. Catalizador Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38
3.6. Efectos de la variación de la concentración del catalizador	39
3.6.1. Catalizador de Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39
3.6.2. Catalizador de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39
CONCLUSIONES	41
RECOMENDACIONES	42
BIBLIOGRAFÍA	43
Anexos	42

## Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1. Ruta de hidrogenación de furfural. [14]</i>	17
<i>Figura 2. Diagrama de la metodología.</i>	19
<i>Figura 3. Esquema del sistema de reacción Parr</i>	20
<i>Figura 4. Prueba con agua como solvente (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	30
<i>Figura 5. Prueba con 2-Propanol como solvente (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	31
<i>Figura 6. Prueba con agua como solvente (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	32
<i>Figura 7. Prueba con 2-Propanol como solvente (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	33
<i>Figura 8. Comparación de pruebas con el mismo solvente (agua) diferente catalizador</i>	34
<i>Figura 9. Efecto de la variación del tiempo de reacción (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	36
<i>Figura 10. Efecto de la variación del tiempo de reacción (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	36
<i>Figura 11. Efecto de la variación en la temperatura de reacción (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).</i>	37
<i>Figura 12. Efecto de la variación en la temperatura de reacción (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	38
<i>Figura 13. Efecto de la variación de la concentración de catalizador (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	40

## Lista de Tablas

	Pág.
<i>Tabla 1. Caracterización de los catalizadores</i>	27
<i>Tabla 2. Descripción de las condiciones de reacción</i>	28

## Lista de Anexos

	<i>Pag.</i>
<i>Anexo A: Especificaciones del equipo</i>	45
<i>Anexo B: Cromatogramas</i>	49

## RESUMEN

**TITULO:** ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA EN FASE LÍQUIDA DE FURFURAL UTILIZANDO CATALIZADORES DE Cu Y Pd.<sup>1</sup>

**AUTORES:** Noel Galvis Rueda. Jenifer Sarmiento Carreño.<sup>2</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Hidrogenación, furfural, anillo de furano, furfural alcohol, tetrahydrofurfural alcohol, selectividad.

### RESUMEN

Se estudian dos nuevas rutas de hidrogenación del Furfural a 30 bar, utilizando catalizadores de 11% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,6% Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la primera ruta se utiliza agua como solvente, de acuerdo con estudios recientes donde se busca el reacomodamiento del anillo de furano a ciclopentanona. Por otra parte, la segunda ruta, descrita por varios autores, utiliza isopropanol como solvente, lo que permite la ruptura del anillo obteniéndose dioles de gran valor agregado. En este estudio se varió en primera estancia el tiempo de reacción, encontrándose que para catalizadores de 11% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y tiempos prolongados (8 horas máximo) se obtienen los productos de interés en este estudio; el furfural alcohol y tetrahydrofurfural alcohol. Por tanto, se decide trabajar al tiempo máximo para las siguientes pruebas. Las pruebas iniciales fueron realizadas a 140°C en donde, a parte de la obtención de los productos de interés de este estudio, también se favorece la reacción de polimerización del furfural. En consecuencia, se realizó una disminución de la temperatura hasta 100°C para contrarrestar los efectos de dichas reacciones. Por último, se realizaron pruebas usando una cantidad de catalizador más importante obteniéndose una mayor selectividad de los productos de interés. A partir de estudio preliminar se puede decir que el catalizador que presentó mejores selectividades hacia los productos de interés fue el 0,6% Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo las mejores condiciones de reacción: 8h de reacción, 100°C y una cantidad de catalizador de 8 g por 4ml de Furfural.

<sup>1</sup> Proyecto de grado

<sup>2</sup> Facultad de Ingenierías Físico- Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director. Prof. Ramiro Martínez Rey.

## ABSTRACT

**TITLE:** STUDY LIQUID PHASE CATALYTIC HYDROGENATION OF FURFURAL USING CATALYSTS OF Cu AND Pd.<sup>3</sup>

**AUTHORS:** Noel Galvis Rueda. Jenifer Sarmiento Carreño.<sup>4</sup>

**KEY WORDS:** Hydrogenation, furfural, furan ring, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol selectivity.

### DESCRIPTION

Two new routes of hydrogenation of furfural are studied to 30 barg, using catalysts of 11 % Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0,6 % Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In the first route water is in use as solvent, according with recent studies where the rearrangement of the furan rings to cyclopentanone. On the other hand, the second route described by several authors, uses isopropanol as solvent, which allows the break of the ring being obtained diols of great added value. In the first stay of this study, the time of reaction was changed, found that for Catalysts of 11% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and long times (8 hours maximum) there were obtained the products of interest of this study. Furfuryl alcohol and tetrahydrofurfuryl alcohol. Therefore, it is decided to work to the maximum time for the following tests. The initial tests were realized to 140°C where, to part of the obtaining of the products of interest of this study, also there is favored the reaction of polymerization of the furfural. In consequence, a decrease of the temperature was realized up to 100°C to offset the effects of the above mentioned reactions. Finally, tests were realized using a quantity of more important catalyst there being obtained a major selectivity of the products of interest. From preliminary study it is possible to say that the catalyst that presented better selectivity towards the products of interest was 0,6 % Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, being the best conditions of reaction: 8h of reaction, 100°C and 8 g of catalyst for 4ml of Furfural.

<sup>3</sup>Project of degree

<sup>4</sup>Physical- Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor Prof. Ramiro Martinez Rey.

## 1. INTRODUCCIÓN

Problemas ambientales y políticos creados por nuestra dependencia de combustibles fósiles combinado con la disminución de los recursos del petróleo están llevando a nuestra sociedad a buscar nuevas fuentes renovables de energía. Es así como en los últimos años hemos visto un aumento exagerado del precio de los combustibles fósiles cada vez más limitados, por tanto se hace necesario el desarrollo de procesos viables para producir combustibles líquidos a partir de recursos diferentes del petróleo [1]. En este sentido la biomasa ofrece una fuente sostenible previsible de combustibles y químicos orgánicos. De hecho, se ha pronosticado un cambio gradual de una economía basada en el petróleo a una basada en los carbohidratos y se estima que para el 2030 el 20% del combustible empleado para el transporte y el 25% de los productos químicos producidos a nivel mundial provengan de biomasa [2].

Dumesic [1] ha propuesto un esquema para la producción de alcanos a partir de carbohidratos derivados de biomasa, basado en una reacción de reformado en fase acuosa, lo que podría usarse como combustible diesel limpio para aplicaciones de transporte. El proceso es bastante atractivo ya que ofrece la ventaja de ser realizado en un único reactor y los productos pueden ser separados de forma sencilla del agua.

Muchos compuestos furanos como el furfural, furfural metilo y el hidroximetilfurfural se obtienen con buenos rendimientos a través de la deshidratación catalítica ácida de la xilosa, el bloque de construcción principal de la hemicelulosa uno de los constituyentes de la biomasa. Estos compuestos se pueden extraer directamente de una gran variedad de subproductos agrícolas tales como mazorcas, avena, salvado de trigo, cáscara

de arroz y aserrín. En general se estima que por lo menos un 10% de los residuos de producción agrícola se pueden convertir en furfural, por tanto la fuente de furfural es extensa.

Furfurales también están presentes en biooil obtenido a partir de la pirolisis rápida de biomasa. Este líquido viscoso marrón contiene muchos compuestos oxigenados que imparten propiedades deseadas para el aceite y que, en su estado bruto, lo hace inadecuado como un combustible para el transporte. Debido a la alta reactividad de estos compuestos, es necesario reaccionar catalíticamente el biooil con el fin de mejorar su estabilidad en almacenamiento, intervalo de punto de ebullición y solubilidad en agua[3]. La hidrogenación a temperatura y presión bajas es una de las rutas posibles para la estabilización del biooil, que elimina los grupos oxigenados más reactivos los cuales son los menos deseables en los componentes de combustible [4,5].

Hidrogenaciones de aldehído insaturado como el furfural han sido ampliamente estudiadas en los últimos años [6-9]. Los procesos de conversión de los productos hidrogenados tales como alcohol tetrahidrofurfurílico a compuestos más valiosos, tales como  $\alpha$ ,  $\omega$ -dioles también se han estudiado [10-12].

También se ha encontrado que el furfural disuelto en agua se convierte en ciclopentanona con selectividad muy alta a temperaturas superiores a 140°C y presiones de hidrógeno mayores a 30bar. Esta selectividad está fuertemente influenciada por el catalizador heterogéneo y depende de las condiciones de reacción. Se sabe, por ejemplo, que a tiempos de reacción prolongados se conduce a la hidrogenación de ciclopentanona a ciclopentanol.

Ciclopentanona es un compuesto versátil que se utiliza para la síntesis de fungicidas, productos farmacéuticos, productos químicos de caucho, productos químicos de sabor y fragancia y potencialmente, puede ser utilizado para la preparación de poliamidas.

Por otra parte, los estudios han mostrado que si en lugar de agua se utilizan otros solventes, los principales productos de reacción son derivados hidrogenados de furfural, es decir, alcohol furfurílico; producto utilizado ampliamente en la producción de resinas, como un intermedio en la fabricación de lisina, vitamina C y lubricantes entre otras aplicaciones. Además se obtiene alcohol tetrahidrofurfurílico, 2-metilfurano y 2-metiltetrahidrofurano [13].

Debido a la gran variedad de productos que pueden ser obtenidos a partir de la hidrogenación de furfural, este proceso (Figura 1) representa un gran desafío desde el punto de vista de su quimioselectividad. Además de los productos procedentes de la hidrogenación del enlace C=O y/o el anillo de furano, hay numerosos compuestos derivados de reacciones secundarias (hidrogenólisis del enlace C=O, descarbonilación, hidrogenación y apertura del anillo, reacciones de condensación, etc.).

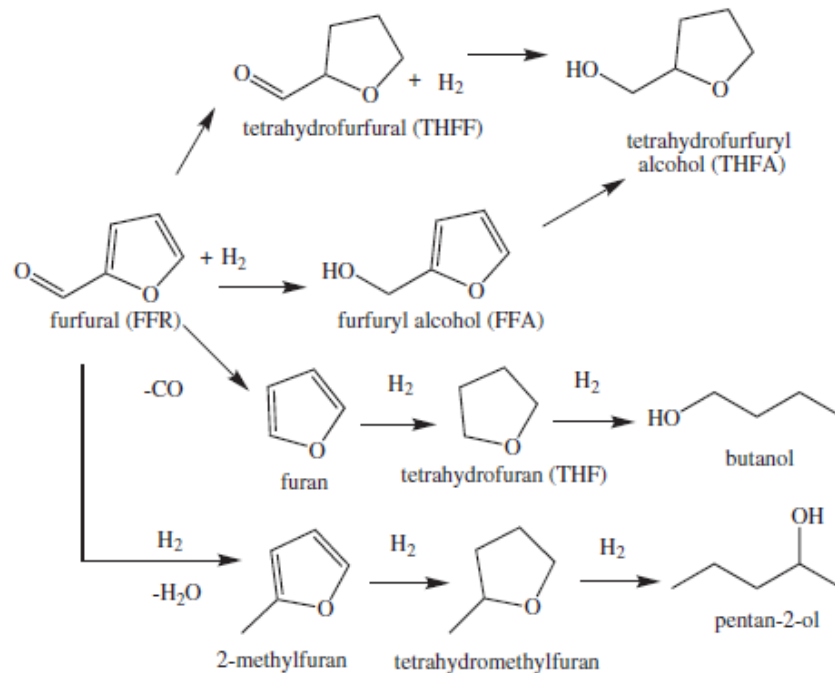


Figura 1. Ruta de hidrogenación de furfural.[14]

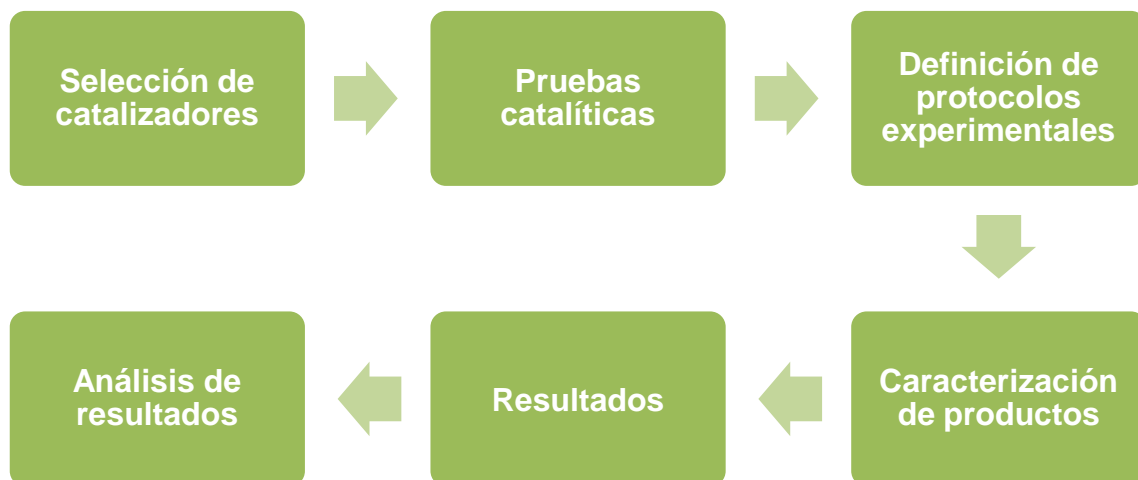
Las condiciones de reacción como la temperatura, presión, tipo de disolvente, tipo de catalizador y su método de preparación, tipo de soporte, la proporción de los metales usados y las condiciones de activación son varios factores que afectan el proceso de hidrogenación.

En reacciones de hidrogenación quimioselectiva utilizando catalizadores heterogéneos, la elección del metal activo es un factor clave, ya que su influencia sobre la actividad resultante y / o selectividad es bien conocido. Con frecuencia, la adición de un segundo metal conduce a sistemas más eficientes que permiten obtener el producto deseado.

Se sabe que los catalizadores metálicos son candidatos prometedores para la eliminación selectiva de oxígeno del grupo carbonilo de furfural. Recientemente se ha demostrado que los metales diferentes exhiben distribuciones de productos muy diferentes dependiendo del tipo y la estabilidad relativa de las especies de superficie que son capaces de formar. Por ejemplo, S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P.B. Balbuena, D.E. Resasco [3] demostraron que los catalizadores basados en Cu son altamente selectivos para la hidrogenación de furfural a alcohol furfurílico (selectividad > 95%). Similarmente a bajas temperaturas, metales del grupo VIII (Ni, Pd y Pt) muestran una actividad de hidrogenación con alcohol furfurílico [15-17] como producto principal. Por el contrario a altas temperaturas, la reacción de descarbonilación domina y predomina el furano como el producto principal [18].

En el presente trabajo se presenta un estudio preliminar experimental en miras al desarrollo, *a posteriori*, de un proceso de hidrogenación en fase líquida de furfural empleando catalizadores heterogéneos monometálicos de Cu y Pd sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Se centrará la atención en los efectos de temperatura de reacción, masa de catalizador, tiempo de reacción y tipo de solvente utilizado, agua o isopropanol, sobre la conversión de furfural y preferencia de los productos obtenidos de la ruta de hidrogenación (Figura 1).

## 2. METODOLOGÍA



**Figura 2.** Diagrama de la metodología.

### 2.1. Selección de los catalizadores

Algunos factores determinantes a aplicar en la selección de un catalizador industrial, son la durabilidad, la selectividad. Para este estudio se realiza una selección teniendo en cuenta algunos de estos parámetros, se ha planteado que los catalizadores de metales nobles soportados, pueden ser muy activos y selectivos en la hidrogenación.

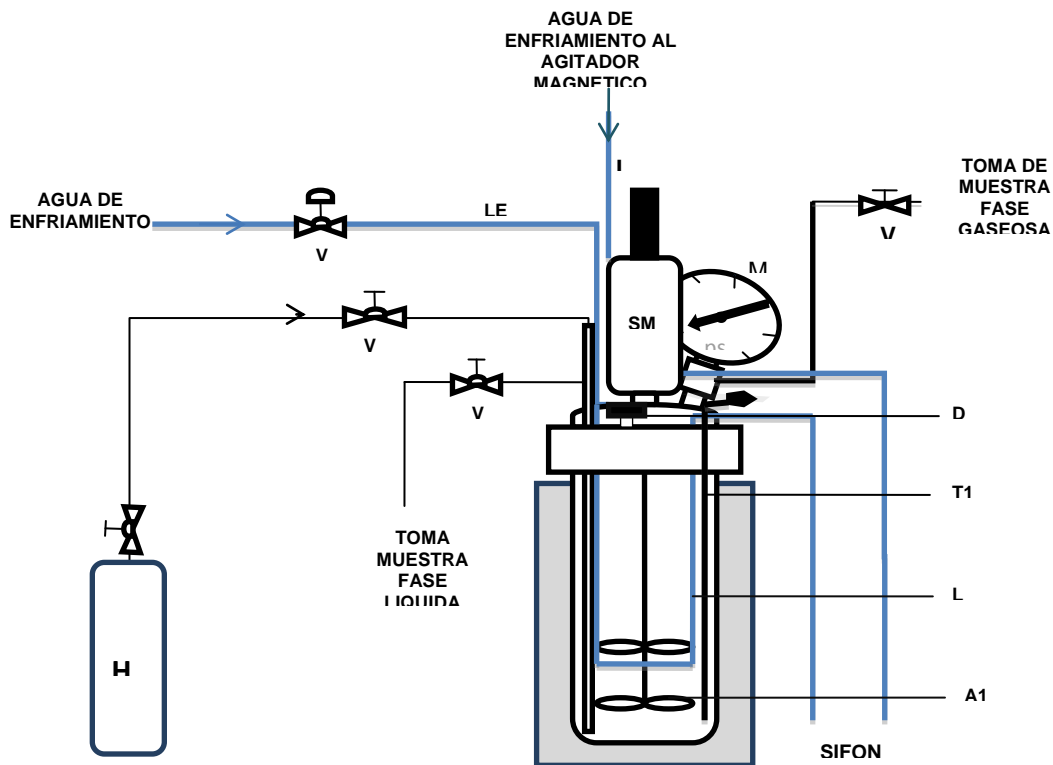
### 2.2. Pruebas catalíticas

#### 2.2.1. Material utilizado

Para este estudio se utilizó: Furfural (99%p) adquirido a Sigma-Aldrich, Diclorometano (99%p) adquirido a MallickrodtChemical, 2-Propanol (99,7%p) adquirido a Merck, Acetona (99,8%p) de J.T.Baker. Todos los productos químicos

se almacenaron atendiendo todas las normas para el almacenamiento de sustancias químicas peligrosas, a temperatura ambiente.

En la transformación catalítica de furfural, éste fue sometido a condiciones severas de hidrogenación con variación del tipo de solvente, temperatura, tiempo de reacción y concentración de catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor por lotes Parr Instruments de alta presión (serie 4563) de 600ml (Anexo A), equipado con un agitador magnético de velocidad constante (1725rpm), y un controlador de temperatura PID (Parr 4842). Antes del desarrollo de la pruebas el equipo fue desarmado y sometido a mantenimiento, luego se realizó el montaje siguiendo las instrucciones del fabricante del equipo, reemplazando algunas piezas y válvulas defectuosas.



**Figura 3.** Esquema del sistema de reacción Parr

- |                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| ✓ Disco de Ruptura [DR]               | ✓ Válvula toma de muestra líquida [V3]          |
| ✓ Termocupla [T1]                     | ✓ Válvula toma de muestra gaseosa [V4]          |
| ✓ Línea enfriamiento del reactor [L1] | ✓ Manómetro [M]                                 |
| ✓ Agitador [A1]                       | ✓ Línea de enfriamiento del reactor [LE]        |
| ✓ Sello magnético [SM]                | ✓ Línea de enfriamiento agitador magnético [LA] |
| ✓ Válvula Solenoide [V1]              |   |
| ✓ Válvula entrada de gas [V2]         |   |

### 2.2.2. Solventes

Para la selección primaria del tipo de solvente a utilizar se hace una revisión bibliográfica donde se utilizan tanto solventes polares como apolares, realizando un estudio sobre el efecto de dichos solventes en la reacción.

### 2.2.3. Temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador

El estudio experimental planteado busca analizar el efecto de cada una de estas variables en la conversión y la selectividad de la hidrogenación/deshidrogenación hasta la producción de ciclopentanona, alcohol furfurílico y alcohol tetrahidrofurfurílico.

### 2.3. Definición de protocolos experimentales.

Para la ejecución experimental del estudio fue necesario inicialmente realizar un trabajo de determinación de protocolos de arranque y parada del reactor los cuales fueron posteriormente usados en todas las pruebas realizadas.

### **2.3.1. Verificación de fugas**

Esta verificación se realiza con una vez el reactor es cargado con el catalizador y sellado. Inicialmente, se procede a eliminar el aire contenido dentro del reactor purgándolo con hidrógeno, procedimiento que se realiza tres veces de manera consecutiva.

Una vez terminada la última purga, y suponiendo que dentro del reactor solo hay hidrógeno, éste se presuriza en un rango de 41,37 a 48,26 barg a temperatura ambiente durante un periodo de 6h, en las cuales la presión debe mantenerse constante, garantizando que no existan fugas. En caso contrario, se procede a identificar con agua-jabón, adicionado sobre las uniones del sistema, la presencia de éstas. Una vez identificadas, se descomprime el sistema, se realiza el ajuste necesario y se inicia de nuevo un periodo de 6h de estabilización a alta presión. El procedimiento es repetitivo hasta que se garantice que la pérdida de presión durante el tiempo de verificación de fugas no es mayor del 10% de la presión total.

### **2.3.2. Protocolo de secado y activación**

Una vez la verificación de fugas realizada se procede a un tiempo de secado del catalizador con el fin de eliminar la posible humedad presente en él. Para ello se inyecta un mínimo flujo constante de nitrógeno y se ajusta la temperatura a 398K. Una vez la temperatura alcanzada el sistema se mantiene en esas condiciones durante 2h. Finalizado este tiempo, se procede a la activación del catalizador purgando inicialmente el reactor con hidrógeno, aumentando la temperatura hasta 573K y finalmente presurizándolo con hidrógeno a 9,65barg durante 5h. Una vez este tiempo culminado se despresuriza y se enfría el reactor hasta temperatura ambiente.

### **2.3.3. Protocolo de arranque**

Finalizada la activación del catalizador se procede a adicionar el furfural y el solvente (Agua o 2-Propanol) al reactor por el “colector de la muestra líquida” (ver Figura 1). Esta forma de inyección evita la apertura del reactor y, por consiguiente, el contacto directo del catalizador con la atmósfera.

La estabilización de las condiciones de reacción se logra de la manera siguiente: inicialmente se presuriza el reactor hasta la presión de estudio (30 bar), posteriormente se incrementó la temperatura hasta la temperatura de operación deseada y finalmente, cuando se alcanza la temperatura, se corrige la presión ( $H_2$ ) al punto requerido para cada corrida. Los reactivos, fueron agitados a 1725rpm con el fin de disminuir las posibles limitaciones difusionales de la mezcla. El tiempo de reacción varió de 4 a 8h en las diferentes pruebas.

### **2.3.4. Protocolo de parada del reactor**

Una vez finalizado el tiempo de reacción, el reactor es enfriado hasta temperatura ambiente, luego despresurizado para su apertura y colecta de los productos de reacción.

## **2.4. Caracterización de productos**

- Agua como solvente en la reacción

Cuando se trabajan las reacciones con este solvente, las muestras son sometidas a una separación de fases, una orgánica y otra acuosa. Esto se hace necesario debido a que la presencia de agua daña la columna del cromatografo.

Por consiguiente, del volumen total obtenido de la reacción se procesan 40ml, los cuales se someten a separación en una relación 1:1 con el diclorometano. Luego, se procede a filtrar (microfiltro de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$ ) 1ml de la solución resultante, la cual es almacenada en un vial para su posterior análisis cromatográfico.

- 2-Propanol como solvente en la reacción.

La solución se somete simplemente a un proceso de filtrado, inicialmente con un papel filtro (Whatman Schleicher & Schuell, 595 Rundfilter/Filter Paper Circles  $\varnothing$  90 mm). Posteriormente, 1 ml de la solución se pasa por un microfiltro (microfiltro de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$ ) para ser depositada en un vial para su posterior análisis cromatográfico.

#### **2.4.1. Análisis cromatográfico.**

La fase orgánica se analizó mediante cromatografía de gases (Agilent Technologies 7890 A GC System, acoplado a un detector de espectrometría de masas 5975VL MSD With Triple-Axis Detector) con una columna capilar HP-5MS de 30m x 0,250mm x 0,25 $\mu\text{m}$  con temperatura límite -60°C a 325°C (350°C Pgm), utilizando como gas de arrastre helio grado 5.

Luego de separar el agua de la solución se procede a realizar su respectiva caracterización mediante cromatografía de gases implementando dos métodos de análisis los cuales se describe a continuación:

##### **2.4.1.1. Método 1 de cromatografía**

Temperatura del horno: Tiempo de equilibrio 1min.

Programa:

35°C durante 2min, rampa de 10°C/min hasta 195°C. Tiempo total 18min.

Inyector: Temperatura 200°C.

Modo Split relación 50:1.

Flujo constante 0,8747ml/min. Flujo de purga 3ml/min.

Temperatura del detector MSD 200 °C

#### **2.4.1.2. Método 2 de cromatografía**

Temperatura del horno: sin tiempo de equilibrio

Programa:

50°C durante 1min, rampa de 2°C/min hasta 70°C, posteriormente, 70°C por 1min.

2ª rampa de 12°C/min hasta 168°C con estabilización 168°C durante 2min.

Tiempo total 22, 167min.

Inyector: Temperatura 58°C.

Modo Split relación 100:1.

Flujo constante 0,8747 ml/min. Flujo de purga 3ml/min.

Temperatura del detector MSD 200 °C.

### 3.RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1. Preparación y caracterización de catalizadores

##### 3.1.1. Preparación de catalizadores.

Los catalizadores fueron facilitados por el Instituto Colombiano del Petróleo (I.C.P), los cuales fueron preparados, siguiendo el protocolo presentado a continuación:

➤ Soporte de  $\gamma$ -alúmina

El soporte de  $\gamma$ -alúmina es obtenido por calcinación de alúmina boehmita Catapal B. A una cantidad de alúmina Catapal B le fue adicionada lentamente una solución acuosa de  $\text{HNO}_3$  al 1%p, mezclando vigorosamente hasta formar una pasta maleable que luego fue extrudada en forma de cilindros de 1mm de diámetro. El soporte extrudado fue secado a  $105^\circ\text{C}$  durante 12h en una mufla. Después el soporte fue calcinado en una mufla a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $550^\circ\text{C}$  y mantenidos a esta temperatura durante 6h.

➤ Catalizador de Cu soportado en alúmina

El soporte de  $\gamma$ -alúmina fue impregnado con una solución acuosa de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (99,5% de pureza, Aldrich), con la cantidad adecuada para obtener 10%p de Cu en el catalizador. Los sólidos obtenidos fueron rotoevaporados a  $60^\circ\text{C}$  en vacío y luego secados en una mufla a  $120^\circ\text{C}$  durante 12h. Finalmente, los catalizadores fueron calcinados en flujo de aire a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $500^\circ\text{C}$  y mantenidos a esta temperatura durante 8h.

➤ Catalizador de Pd soportado en alúmina

El soporte de  $\gamma$ -alúmina fue impregnado con una solución de  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  (99%p, Aldrich) en tolueno (99%p, Merck), con la cantidad adecuada para obtener 1%p de Pd en el catalizador. Los sólidos obtenidos fueron rotoevaporados a temperatura ambiente en vacío. Luego, los catalizadores fueron secados en una mufla a 100°C durante 12h. Finalmente, los catalizadores fueron calcinados en flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 300°C y mantenidos a esta temperatura durante 4h.

### 3.1.2. Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores fue realizada por el ICP. El área superficial de los sólidos porosos es obtenida a partir del análisis de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno gaseoso a la temperatura del nitrógeno líquido sobre la superficie sólida. Se emplea el equipo ASAP 2020 para la realización de este análisis. Por otra parte, la composición química del catalizador (%metal) se realizó en el equipo ICP-MS. Los resultados de estos análisis se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Caracterización de los catalizadores

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Area total BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	212,9138	162,5565	220,5269
Áreamicroporosa ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	13,1385	17,9476	15,271
Área externa ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	199,7753	144,6089	205,2559
Volumen de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,521052	0,421849	0,497809
Diámetro de poro BJH ( $^\circ\text{A}$ )	67,174	70,387	68,736
%Metal	-	11%p	0,6%p

### 3.2.Pruebas

Todas las pruebas se realizaron con 4 ml de Furfural que fue mezclado o con Agua destilada, 80ml (adquirida en el laboratorio de procesos de la escuela de ingeniería química, UIS.), o con 2-Propanol, como disolvente.

En total se realizaron 16 corridas experimentales para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores, éstas se distribuyen tal y como se muestra en la Tabla 2. En este estudio la presión se mantuvo constante.

**Tabla 2.** Descripción de las condiciones de reacción

Pruebas	Temperatura (°C)	Cantidad de catalizador (g)	Tiempo (h)	Catalizador
Cu-100°C-4g-8h	100	4	8	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cu-100°C-8g-8h	100	8	8	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cu-120°C-4g-4h	120	4	4	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cu-140°C-4g-4h, 1a y 1b	140	4	4	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cu-150°C-4g-4h, 2a,2b,2c	150	4	4	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cu-140°C-4g-8h	140	4	8	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pd-150°C-4g-4h	150	4	4	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pd-140°C-4g-4h, 7a y 7b	140	4	4	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pd-100°C-4g-4h	140	4	4	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pd-140°C-4g-8h	140	4	8	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pd-100°C-4g-8h	100	4	8	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pd-100°C-8g-8h	100	8	8	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Se practicaron tres pruebas, Cu-150°C-4g-4h, 2<sup>a</sup>,2b,2c, repetitivas con las mismas condiciones con el fin de comprobar la reproducibilidad del sistema, la desviación estándar se determinó con la RA del diclorometano de dichas pruebas, obteniendo un valor de 0.19 con un intervalo de confianza del 90%, los resultados de los cromatogramas se reportan en el anexo B. Además cabe mencionar que las pruebas analizadas tenían un cierre del balance de masa con pérdidas menores al

10%p, las cuales se pueden atribuir a la absorción de los catalizadores, que son recuperados con un alto contenido de líquido impregnado en ellos, y/o fallas en la manipulación humana durante el proceso de carga y descarga del reactor.

Como no fue posible realizar curvas de calibración para cromatografía debido a la falta de patrones de alta pureza, entonces se decidió calcular la selectividad y rendimientos de los productos en función de la relación de áreas (R.A) suministradas por cromatografía (Anexo B). Esto bajo la hipótesis que, en esta técnica analítica, la relación de áreas corresponde generalmente a una relación molar de los compuestos analizados.

$$RA_i = \frac{P_i}{\sum_1^n P_i} \quad (1)$$

En donde  $\sum_1^n P_i$  es la sumatoria del área de todos los productos mayoritarios, y  $P_i$  es el área del producto analizado.

$$\% \text{ Rendimiento}_p = \frac{RA_{sp}}{RA_{er}} \times 100 \quad (2)$$

De donde  $RA_{sp}$  es la relación de área de salida de un producto y  $RA_{er}$  es la relación de área de entrada de reactivo.

$$\text{Selectividad}_{1-2} = \frac{RA_{p1}}{RA_{p2}} \quad (3)$$

De donde  $RA_{p1}$  y  $RA_{p2}$  son las R.A de productos diferentes.

### **3.3. Selección del disolvente**

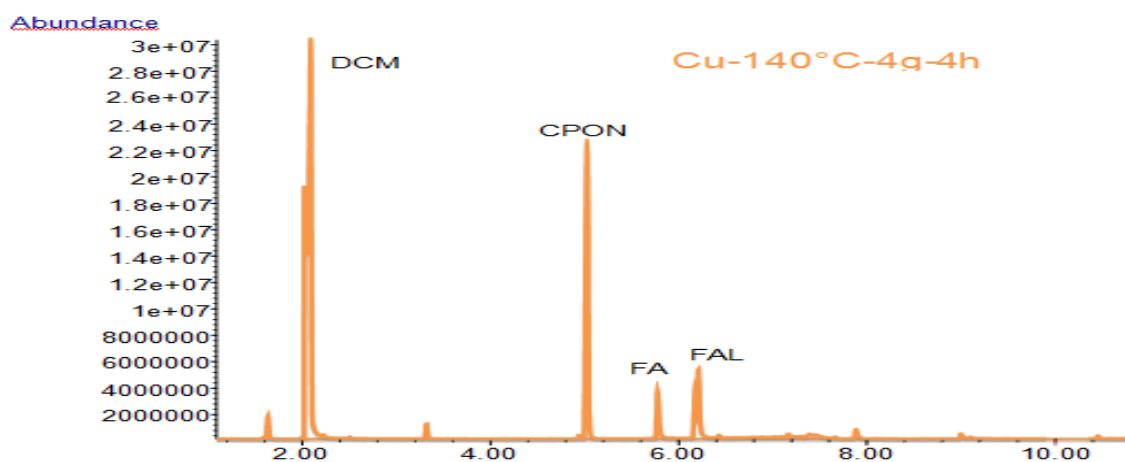
#### **3.3.1. Efecto del disolvente**

Los disolventes utilizados en este estudio son el agua y el 2-Propanol, los cuales tienen efecto significativo en la distribución de productos de hidrogenación de furfural como fue indicado en la introducción de acuerdo con la literatura reciente.

Para determinar el efecto del disolvente en la conversión selectiva del furfural, se compararon las pruebas Cu-140°C-4g-4h y Cu-140°C-4g-4h (Ver Tabla 2) que utilizan 11% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador y las pruebas Pd-140°C-4g-4h y Pd-140°C-4g-4h para el catalizador de 0,6% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.3.1.1. Catalizador de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 4, el principal producto no es resultado de la hidrogenación del grupo carbonilo o el anillo de furano, inesperadamente, la ciclopentanona (CPON) es obtenida mayoritariamente debido posiblemente a la reordenación del anillo de furano. La transformación de furfural (FA) a CPON es el resultado del efecto del agua, que juega un papel clave en la reordenación del anillo, mientras que está fuertemente influenciada también por otros factores. De hecho, Hronec y Fulajtavorá [19] obtuvieron que el FA disuelto en agua se convierte en CPON con selectividad muy alta a temperaturas superiores a 140 ° C y presiones de hidrógeno > 30 bar.

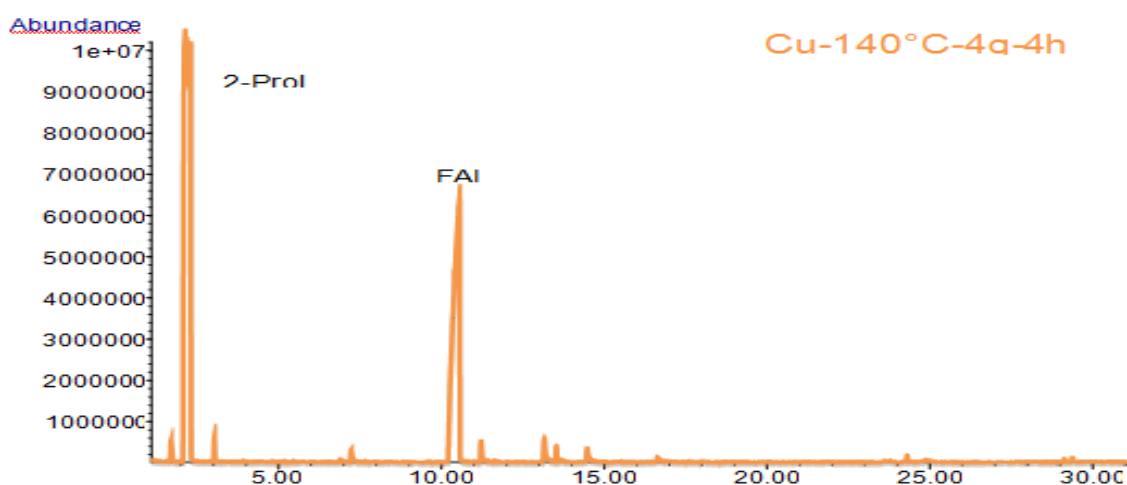


DCM: diclorometano, CPON: ciclopentanona, FA: furfural y FAL: alcohol furfurílico

**Figura 4.** Prueba con agua como solvente (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

La Figura 5 presenta los resultados obtenidos usando isopropanol como solvente. De acuerdo con la Figura, la reacción de FA produce preferencialmente furfural alcohol (FAL) a una conversión de 100%. Esto se deduce del hecho de no observar un pico en el tiempo de retención del FA (9,54min) en el cromatograma. El tiempo de retención del FA fue determinado previamente mediante inyección en el cromatógrafo de 1µl de este compuesto a 99%p y usando el mismo método de determinación de la prueba (Anexo C).

Los resultados anteriores se corroboran con un estudio anterior [3] realizado usando isopropanol como solvente donde la conversión de FA en Cu/SiO<sub>2</sub> a condiciones de temperatura de 230-290°C fue principalmente hacia FAL.



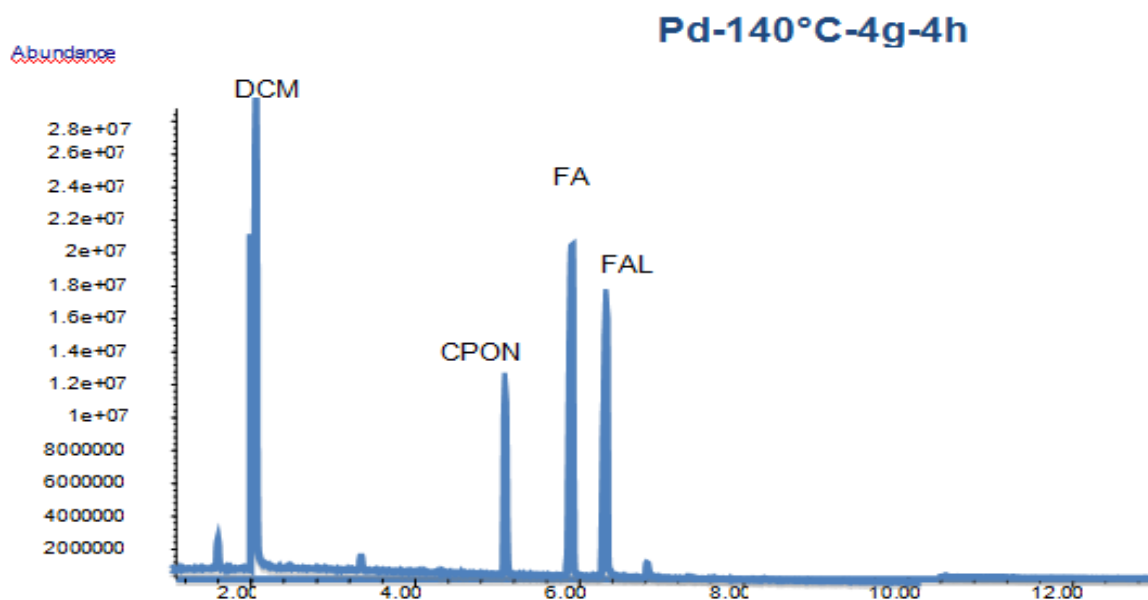
2-Pro:2-propanol, FAL:alcohol furfúrico

**Figura 5.** Prueba con 2-Propanol como solvente (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### 3.3.1.2. Catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los catalizadores de paladio se caracterizan por tener la ruta de conversión dominante hacia la descarbonilación pues es conocido por adsorber el anillo de furano[3].

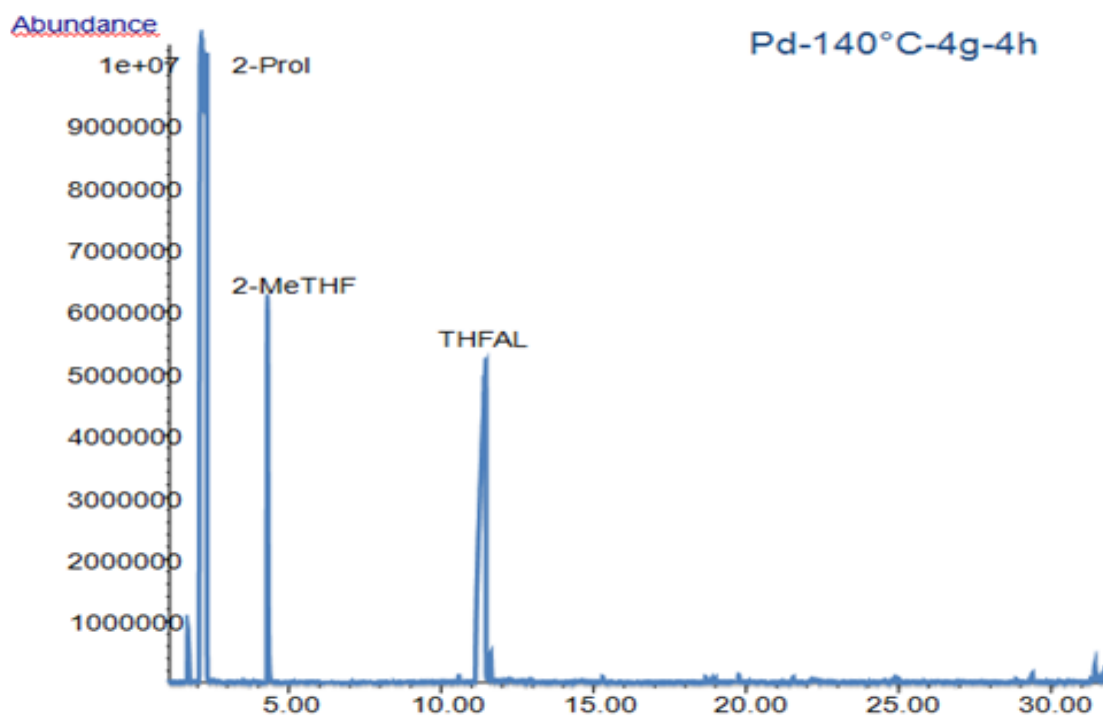
En la Figura 6 se puede observar CPON nuevamente como producto de la reacción cuando el agua es solvente. Sin embargo, en este caso el producto mayoritario es el FAL.



DCM: diclorometano, CPON: ciclopentanona, FA: furfural y FAL: alcohol furfurílico

**Figura 6.** Prueba con agua como solvente (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

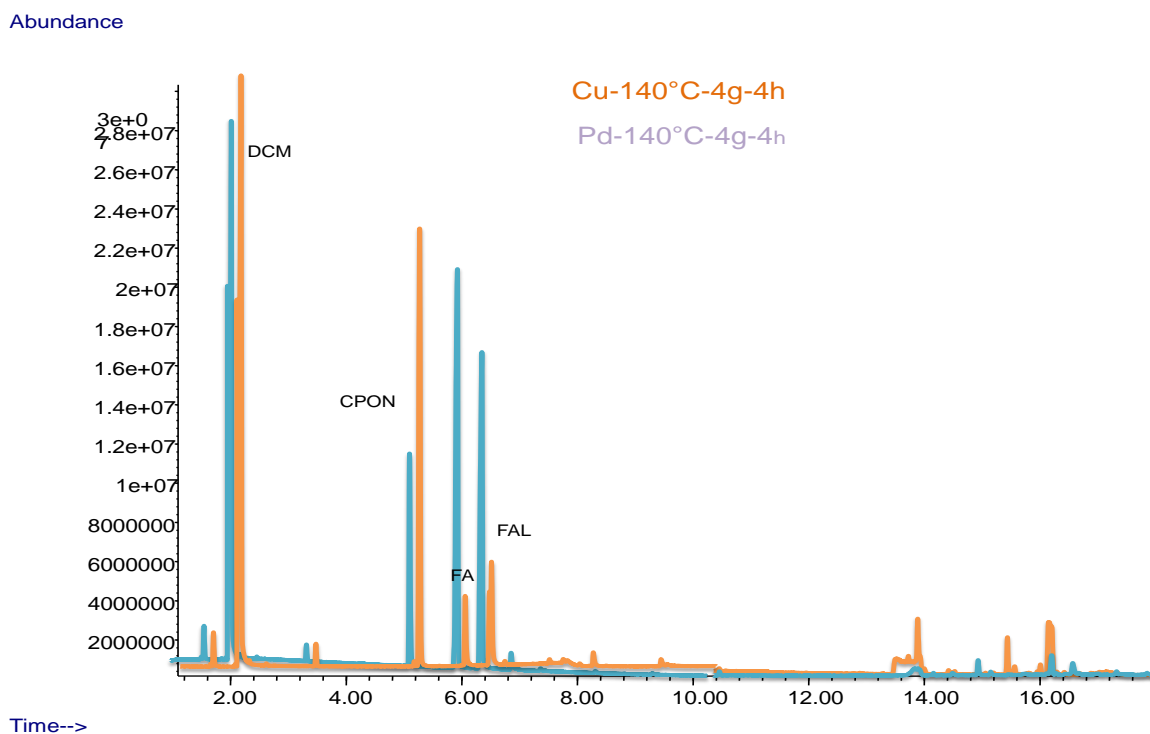
La Figura 7 presenta los productos obtenidos de la reacción de FA usando 2-propanol como solvente. Sobresalen como productos mayoritarios el tetrahydro-2-methylfuran (2-MeTHF) y el alcohol tetrahidrofurfurílico (THFAL). La presencia de picos pequeños en tiempos de retención altos parecen corresponder a productos resultado reacciones de acetalización favorecidas por el uso de solventes alcohólicos. De acuerdo con la literatura, el grupo OH- del alcohol y el grupo C=O del furfural reaccionan sobre sitios ácidos tipo Brønsted presentes en la interfase metal-soporte [20].



2-Prol: 2- Propanol, 2-MeTHF: tetrahydro-2-methylfuran, THFAL: alcohol tetrahidrofurfurilico

**Figura 7.** Prueba con 2-Propanol como solvente (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

La Figura 8 presenta un comparativo entre las pruebas con los dos catalizadores para las reacciones que tiene agua como solvente. Se observa que aparentemente la hidrogenación catalizada con Cu permite una mejor conversión del FA hacia CPON. Mientras que el catalizador de Pd parece favorecer la reacción hacia la producción de FAL.



**Figura 8.** Comparación de pruebas con el mismo solvente (agua) diferente catalizador.

En cuanto a las pruebas realizadas usando 2-Propanol como solvente, se puede observar que la utilización del catalizador que contiene Cu presenta una preferencia hacia el FAL mientras que el catalizador de Pd favorece una distribución de productos, siendo los mayoritarios el THFAL y 2-MeTHF (Ver Figuras 5 y 7).

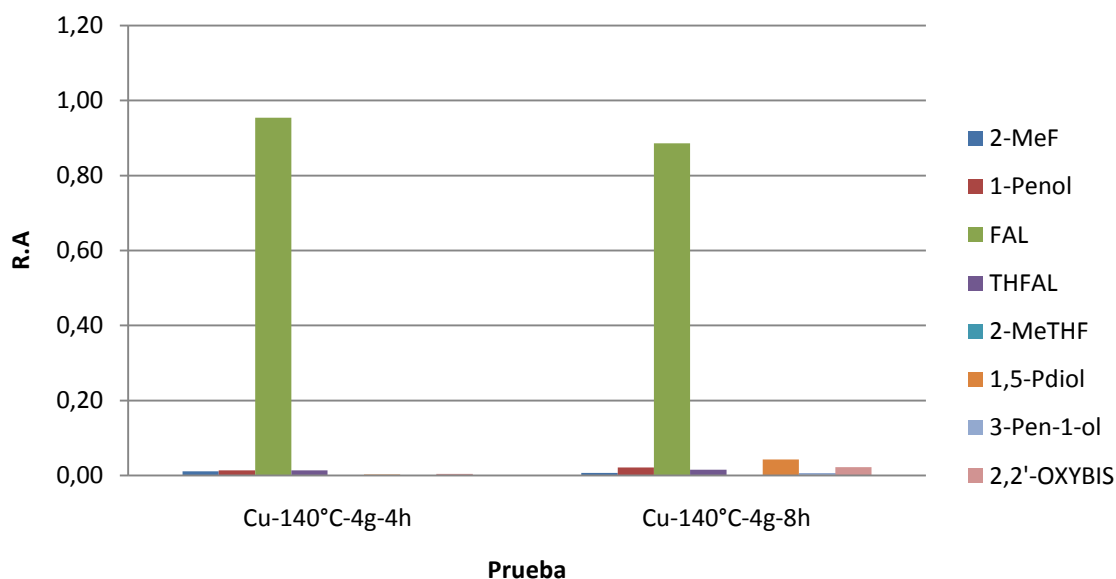
Discutido el efecto del solvente, se decidió proceder con este estudio utilizando solamente 2-Propanol como solvente ya que su uso interfiere en menor grado la hidrogenación del FA como parece sucede con el agua quien compite por los sitios ácidos del soporte, limitando su transformación hacia los productos deseados en este estudio (FAL y THFAL, principalmente) [1].

### 3.4. Efectos de la variación del tiempo de reacción

Para determinar el efecto del tiempo en la conversión selectiva del furfural, se compararon las pruebas Cu-140°C-4g-8h y Cu-140°C-4g-4h (Ver Tabla 2) que utilizan 11% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador y las pruebas Pd-140°C-4g-8h y Pd-140°C-4g-4h para el catalizador de 0,6% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 3.4.1. Catalizador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Al empezar a variar el tiempo de reacción en las pruebas con Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 4 a 8h se encuentran nuevos productos de reacción, como se aprecia en la Figura 9. Esto deja suponer que un aumento del tiempo de reacción permite que la apertura del ciclo de furano, se realice obteniéndose compuestos como el 1,5 pentanodiol (1,5-Pdiol), por ejemplo, además de los ya obtenidos a tiempos de reacción más cortos como el THFAL y el 2-MeTHF (Ver Figura 1).

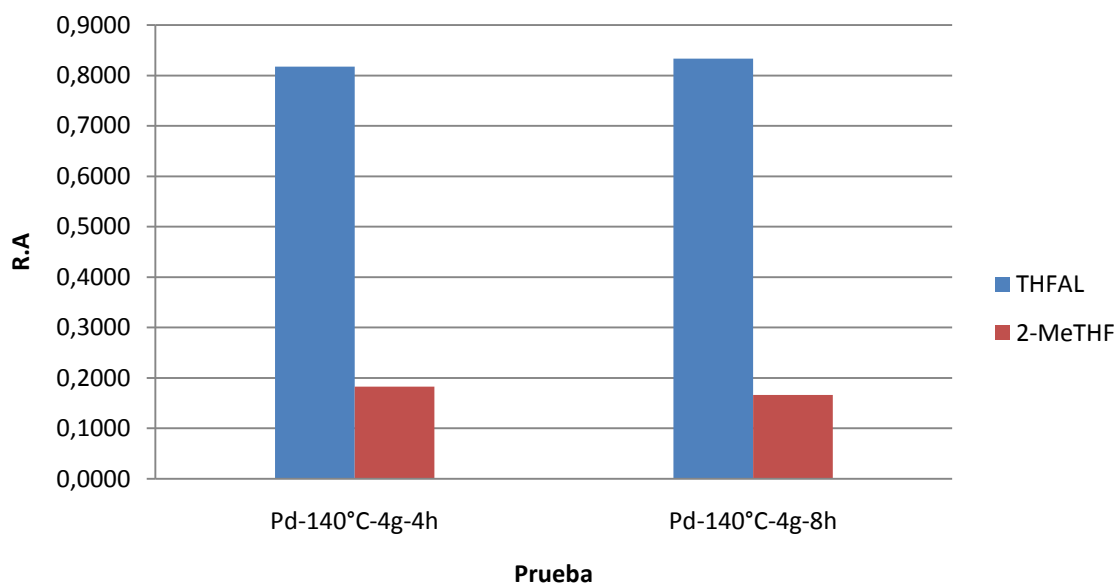


FAL — furfural alcohol, THFAL — tetrahydrofurfural alcohol, 2-MeF — 2-methylfuran, 2-MeTHF — 2-methyltetrahydrofuran, 2-Pro — 2-propanol, 1-Penol — 1-pentanol, 1,5-Pdiol — 1,5-pentanediol, 3-Pen-1-ol — 3-penten-1-ol, 2,2'-Oxybis — 2,2'-[oxybis(methylene)]bisfuran.

**Figura 9.** Efecto de la variación del tiempo de reacción (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### 3.4.2. Catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Por el contrario cuando la reacción se lleva a cabo con los catalizadores de Pd se puede apreciar de la Figura 10, que no existe una influencia importante del tiempo de reacción sobre la distribución de productos. De hecho, la selectividad del THFAL frente al 2-MeTHF a las 4h es de 4,48 en comparación a la de las 8h que es de 5,01.



**Figura 10.** Efecto de la variación del tiempo de reacción (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

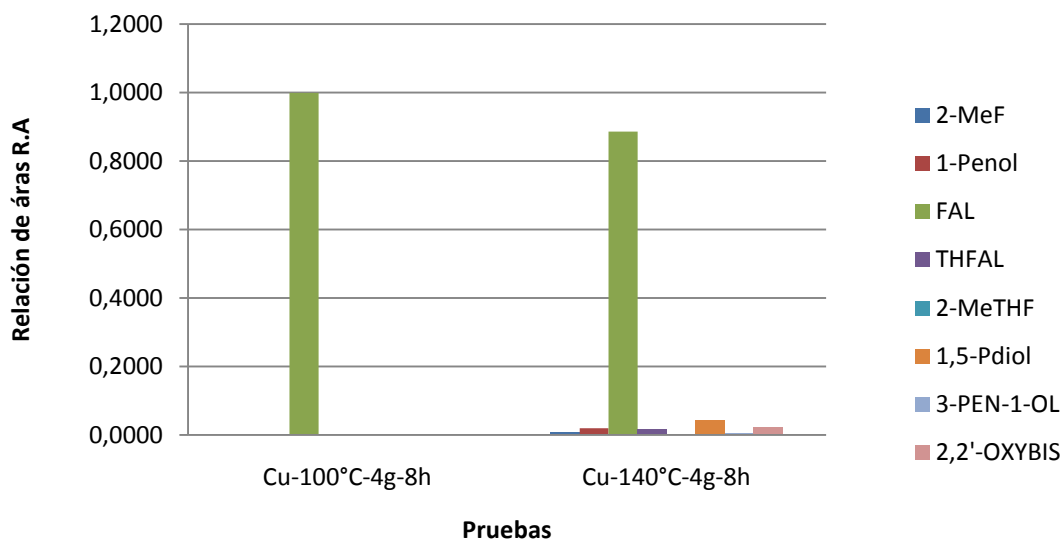
### 3.5. Efectos de la variación en la temperatura de reacción

Para determinar el efecto de la temperatura en la conversión selectiva del furfural, se compararon las pruebas Cu-140°C-4g-8h y Cu-100°C-4g-8h (Ver Tabla 2) que utilizan 11% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador y las pruebas Pd-140°C-4g-8h y Pd-100°C-4g-8h para el catalizador de 0,6% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.5.1. Catalizador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los resultados de las pruebas realizadas a diferentes temperaturas con este catalizador, se muestran en la Figura 11. En el intervalo de temperaturas estudiado (100-140°C), la selectividad del FAL respecto al 1-Pentanol (1-Penol) disminuye de aproximadamente 1187,4 a 42,3 con el incremento de la temperatura. Por otra parte, el rendimiento de FAL disminuye del 81,01 al 76,46%mol con el aumento de la temperatura en ese mismo intervalo.

La no producción de FAL se compensa por la formación de otros productos de importancia, por su valor agregado a nivel industrial, como son el 1-Penol y 1,5-Pdiol, además de productos de reacciones secundarias como son el 2,2'-[oxybis (metilene)] bisfuran, producto de la polimerización del 2-Metil Furano (2-MeF).

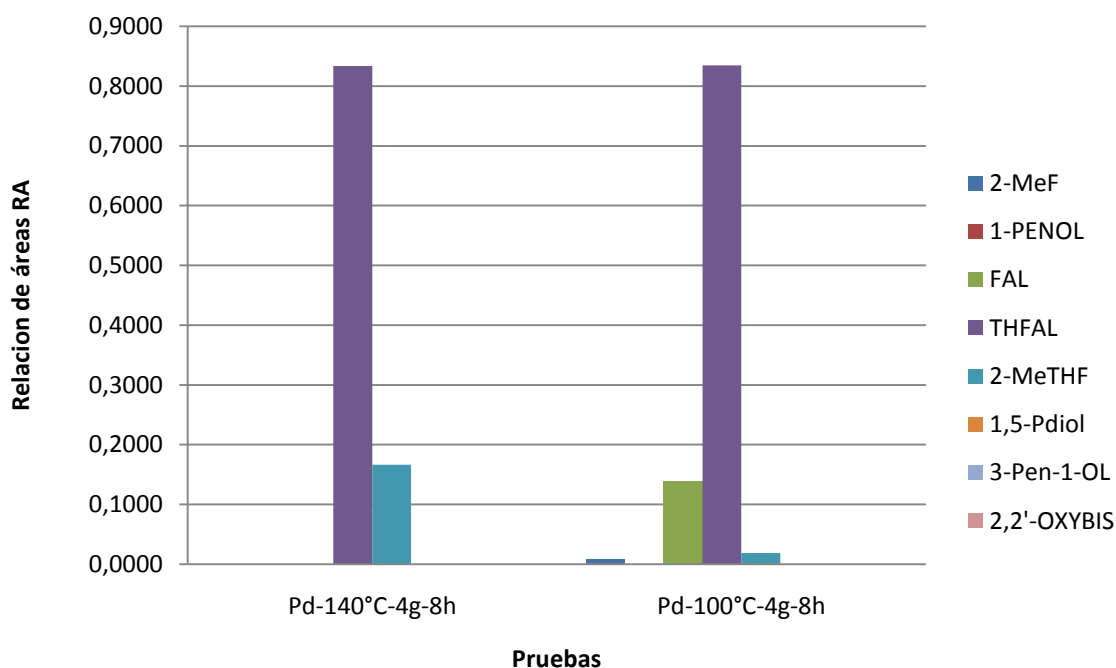


FAL — furfural alcohol, THFAL — tetrahydrofurfural alcohol, 2-MeF — 2-methylfuran 2-MeTHF — 2-methyltetrahydrofuran, 2-Pro — 2-propanol, 1-Penol — 1-pentanol, 1,5-Pdiol — 1,5-pentanediol, 3-Pen-1-ol — 3-penten-1-ol, 2,2'-Oxybis — 2,2'-[oxybis (metilene)] bisfuran.

**Figura 11.** Efecto de la variación en la temperatura de reacción (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 3.5.2. Catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El efecto de de la variación en la temperatura para las pruebas en el caso de los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se ilustran mediante la R.A en la Figura 12, donde se representan los productos de cada reacción.



FAL — furfural alcohol, THFAL — tetrahydrofurfural alcohol, 2-MeF — 2-methylfuran, 2-MeTHF — 2-methyltetrahydrofuran, 2-Pro — 2-propanol, 1-Penol — 1-pentanol, 1,5-Pentadiol — 1,5-pentandiol, 3-Pen-1-ol — 3-penten-1-ol, 2,2'-Oxybis — 2,2'-[oxybis(methylene)] bisfuran.

**Figura 12.** Efecto de la variación en la temperatura de reacción (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

De acuerdo con la Figura, la producción de THFAL parece no verse afectada por el cambio de temperatura en el rango estudiado. Por otro lado, solo la prueba realizada a 100°C muestra formación de FAL mientras que a 140°C este no existe. Esto puede sugerir que existe una hidrogenación rápida del FAL a THFAL favorecida a altas temperaturas.

Por otra parte, la presencia de 2-MeTH solo a 140°C supone una eliminación del grupo OH del THFAL que se ve favorecido a altas temperaturas. Un análisis de selectividades muestra que la selectividad del FA hacia THFAL es de 5,01 a 140°C, mucho más alta que hacia el 2-MeTHF que es tan solo de 0.20, mostrando una preferencia de la reacción de hidrogenación del anillo con respecto a la eliminación del del grupo OH a la máxima temperatura estudiada.

### **3.6. Efectos de la variación de la concentración del catalizador**

Un aumento en la concentración en el catalizador genera mayor área superficial activa para una posible mejor hidrogenación del furfural.

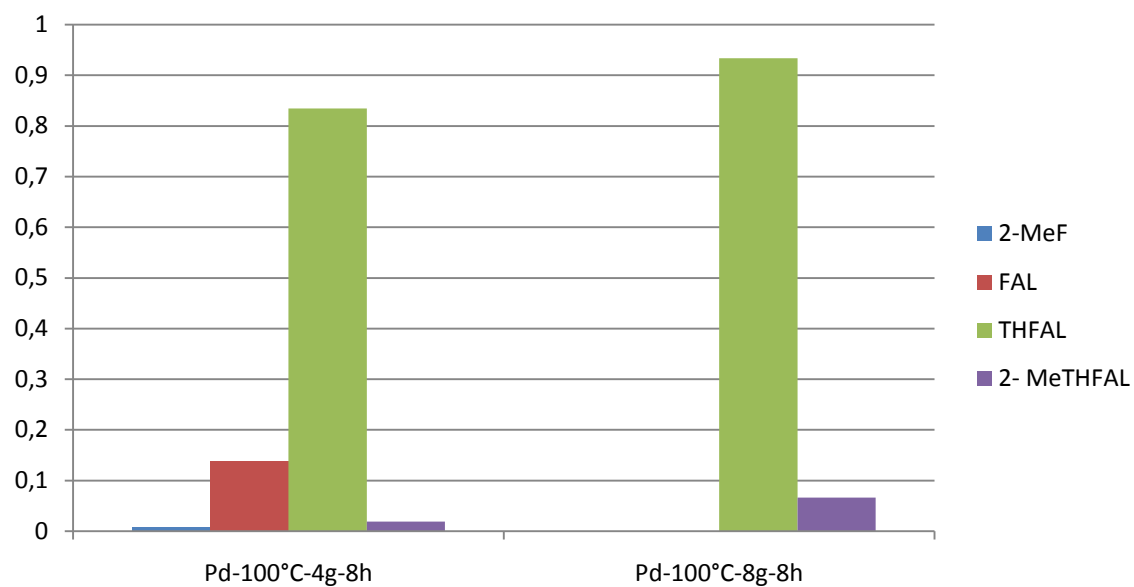
Para determinar el efecto del disolvente en la conversión selectiva del furfural, se compararon las pruebas Cu-100°C-8g-8h y Cu-100°C-4g-8h (Ver Tabla 2) que utilizan 11% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador y las pruebas Pd-100°C-8g-8h y Pd-100°C-4g-8h para el catalizador de 0,6% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### **3.6.1. Catalizador de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Al utilizar el doble de carga de catalizador de Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se experimenta una pequeña disminución en la producción de FAL en términos de RA; puesto que pasa de 0,999 a 0,994; sin embargo en el resultado cromatográfico de esta última prueba se observa 1 pentanol y 1,5- pentanediol en iguales proporciones de 0,002.

#### **3.6.2. Catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

El resultado cuando se utiliza el doble de catalizador de Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver figura 13) se halla reflejado en un ligero aumento de producción de THFAL de 0,835 a 0,934 y de 2-MeTHFAL de 0,019 a 0.066 en términos de RA.



**Figura 13.** Efecto de la variación de la concentración de catalizador ( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )

## CONCLUSIONES

La hidrogenación de furfural utilizando agua como solvente con los dos catalizadores que se usaron a lo largo del estudio, producen inesperadamente con mayor preferencia ciclopentanona; en cambio las pruebas donde se utiliza 2-propanol forman productos de la ruta (figura 1) abarcada por otros autores ; claro está que dependiendo del tipo de catalizador es su preferencia; si se utiliza Cu hay mayor preferencia hacia el FAL y al utilizar Pd hay mayor producción de THFAL.

A partir del estudio de la influencia del tiempo de reacción en la hidrogenación catalítica, se observó que con el catalizador de Cu la selectividad al FAL disminuye con el incremento del tiempo de reacción favoreciendo el desarrollo de reacciones secundarias y por ende la obtención de subproductos. Por el contrario, al usar catalizadores de Pd la selectividad a su producto a fin que es el THFAL aumenta a causa de la naturaleza catalítica del Pd.

Los niveles de variación de temperatura, permitieron observar una clara influencia en la reacción de hidrogenación catalítica, pues a menor temperatura (100 °C) se ve favorecida la selectividad a FAL y THFAL a partir de Cu y Pd respectivamente, debido a la ausencia de reacciones secundarias.

El efecto de duplicar la cantidad de catalizador no es tan positivo puesto que cuando utilizamos Cu la preferencia para formar FAL disminuye significativamente distribuyendo su conversión en otros productos en cantidades mínimas, en cuanto a las pruebas catalizadas con Pd aumenta un poco la preferencia hacia THFAL pero se considera que no es representativo.

## RECOMENDACIONES

Este estudio deja abierta un número de variables aun sin analizar, para estudios posteriores se recomienda;

- Utilizar patrones de alta pureza para un análisis cuantitativo de los productos.
- Estudiar el efecto de la variación de la presión durante la reacción.
- Utilizar catalizadores con diferente soporte con el fin de estudiar el efecto de estos en la reacción.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Xinghua, Zhang. Tiejun, Wang. Longlong, Ma and Chuangzhi, Wu. Aqueous-phase catalytic process for production of pentane from furfural over nickel-based catalysts. *Fuel*, 2010: 89: p. 2697–2702.
- [2] Huber GW, Dumesic JA. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today*. 2006;111; p. 119–132.
- [3] Sitthisa, Surapas. Sooknoi, Tawan. MA, Yuguang. Balbuena, Perla B. and Resasco, Daniel E. Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 2011:277: p. 1–13
- [4] C.A. Fisk, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck, S.A. Lewis. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen, *Appl.Catal.A* 358 (2009) 150.
- [5] F.M. Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, N.W.J. Way, C.J. Schaverien, J.A. Hogendoorn. Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units *Appl. Catal.B* 96 (2010) 57.
- [6] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Y. Murzin. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts *Appl. Catal. A* 292 (2005) 1–49.
- [7] C. Moreau, M.N. Belgacem, A. Gandini. Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers *Top.Catal.* 27 (2004) 11–30.
- [8] A.B. Merlo, V. Vetere, J.F. Ruggera, M.L. Casella. Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase *Catal. Commun.* 10 (2009) 1665–1669.
- [9] N. Merat, C. Godawa, A. Gaset, J. Chem. High selective production of tetrahydrofurfuryl alcohol: Catalytic hydrogenation of furfural and furfuryl alcohol *Technol. Biotechnol.* 48 (1990) 145–159.
- [10] S. Koso, N. Ueda, Y. Shinmi, K. Okumura, T. Kizuka, K. Tomishige, J. Solid acid co-catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>. *Catal.* 267 (2009) 89–92.
- [11] S. Koso, I. Furikado, A. Shimao, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, Chemoselective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol *Chem. Commun.* (2009) 2035–2037.
- [12] K. Chen, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Chemoselective Hydrogenolysis of Tetrahydropyran-2-methanol to 1,6-Hexanediol over Rhenium-Modified Carbon-Supported Rhodium Catalysts *ChemCatChem* 2 (2010) 547–555.

- [13] Hronec, Milan, Fulajtarová, Katarina. Selective transformation of furfural to cyclopentanone. *Catalysis Communications* 24 (2012) 100–104
- [14] Vetere, Virginia. Merlo, Andrea B. Ruggera José F. and Casella Mónica L. Transition Metal-based Bimetallic Catalysts for the Chemoselective Hydrogenation of Furfuraldehyde.
- [15] Augustine, Robert L. Studies in surface science and catalysis. Catalytic hydrogenation. London. 1965. Chapter 2, 3 y 5.
- [16] H. Li, H. Luo, L. Zhuang, W. Dai, M. Qiao, J. Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni-B amorphous alloy catalysts *Mol. Catal. A* 203 (2003) 267.
- [17] B. Liaw, S. Chiang, S. Chen, Y. Chen. Preparation and catalysis of amorphous CoNiB and polymer-stabilized CoNiB catalysts for hydrogenation of unsaturated aldehydes *Appl. Catal. A* 346 (2008) 179.
- [18] S. Sitthisa, D.E. Resasco. Hydrodeoxygenation of furfural over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd, and Ni. *Catal. Lett.* 141 (2011) 784.
- [19] Hronec, Milan. Fulajtarová, Katarina. Selective transformation of furfural to cyclopentanone. *Fuel* 89 (2010) 2697–2702.
- [20] Rojas, Hugo; Borda, Gloria; Rosas, Dunia; Martinez, Jose J. Reyes, Patricio. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Ir/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, estudio cinético. *Dyna*, vol. 75, Num. 155, Julio, 2008, pp 115-122.

## ANEXO A

### ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO



#### ***Sistema de Reacción – Reactor Parr Instrument Serie 4563***

Temperatura máxima: 350°C

Presión máxima: 3000psig

Modelo: minireactor PARR INSTRUMENT 4563

Capacidad: 600ml

## **PARTES DEL SISTEMA DE REACCIÓN.**

### **MOTOR**

Marca General Eléctrico de 1/20 HP, 115 Voltios, 1.3 Amperios a 60Hz y 1725 rpm. Permite accionar el agitador magnético del reactor.

### **SELLO MAGNÉTICO DE AGITACIÓN [SM]**

Permite el sello del eje de agitación con el reactor, por medio de un sistema magnetico incluye un sistema de enfriamiento con agua (como se ve en la fotografía) para evitar el sobrecalentamiento de los imanes.

### **AGITADOR**

Tiene dos hélices de tipo turbina ("PITCH" 45°), para proporcionar la mezcla homogénea de los reactivos.

### **DISCO DE RUPTURA**

El reactor tiene un disco de ruptura de monel, que resiste una presión de 2000psi. Este disco de ruptura fue reemplazado por uno nuevo, previo inicio de pruebas.

### **VÁLVULAS DE ENTRADA Y SALIDA DEL REACTOR**

- Válvula de entrada de gases de alimentación
- Válvula de toma de muestras de productos líquidos
- Válvula de salida de los productos gaseosos

## **LÍNEAS PARA EL ENFRIAMIENTO DEL REACTOR**

A través de esta línea fluye agua para el enfriamiento del reactor con el fin de mantener la temperatura en su set point, está conectada a una válvula de control automático (válvula solenoide.)

## **TERMOCUPLA**

Junto con el controlador permite mantener la temperatura de la reacción en set point, su función es la medición de la temperatura dentro del reactor.

*Especificaciones:*

Termocupla tipo J, calibre 1/8 de 20 mA, temperatura de operación entre -20 y 1200 °C.

## **MANÓMETRO**

Marca U.S.Gauge con caratula de 2000 Psi

## **MANTA DE CALENTAMIENTO DEL REACTOR**

La manta de calentamiento posee una coraza de aluminio y es controlada por un controlador PID, esta manta de calentamiento fue sometida a revisión técnica previa utilización.

*Especificaciones:*

115voltios, 15 amperios

## **AGUA**

Se instalaron dos fuentes de agua: una de alta presión y flujo, requerida para el enfriamiento del reactor mediante una válvula solenoide y los electroimanes del sistema de agitación. Otra línea con menos presión y flujo se utilizó para el condensador colocado a la salida del producto líquido

## **VÁLVULA SOLENOIDE [V1]**

Tiene como función el control del flujo de agua para el enfriamiento del reactor

*Especificaciones:*

*120 voltios, 60Hz, 15 Amperios*

## **CONTROLADOR**

El controlador es un PID marca PARR 4842, reacondicionado, usado principalmente en reactores que manejan altas presiones y tiene como función regular la temperatura de la reacción; en su tablero digital muestra la temperatura actual del reactor, como también el “set point”, tiene dos salidas de control: para la válvula solenoide y para la mata de calentamiento.

Este controlador puede manipularse directamente desde el teclado y se visualizara la operación a través de una pantalla. Tiene como función opcional un sistema de seguridad que apaga el equipo cuando la temperatura supera un límite máximo, establecido previamente por el operario.

*Especificaciones*

*115 voltios, 15 Amperios, 50-60Hz*

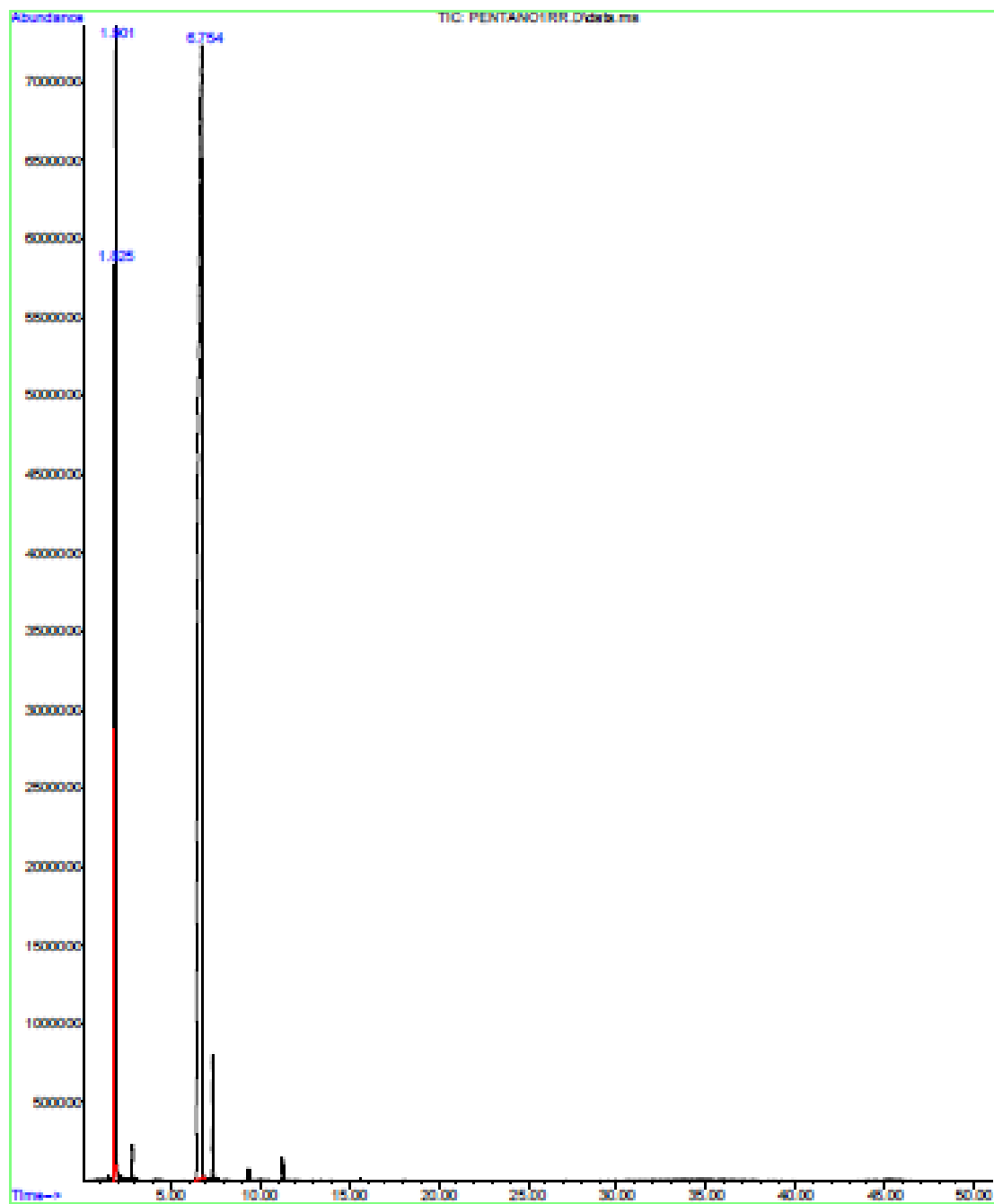
## Anexo B

### Cromatogramas

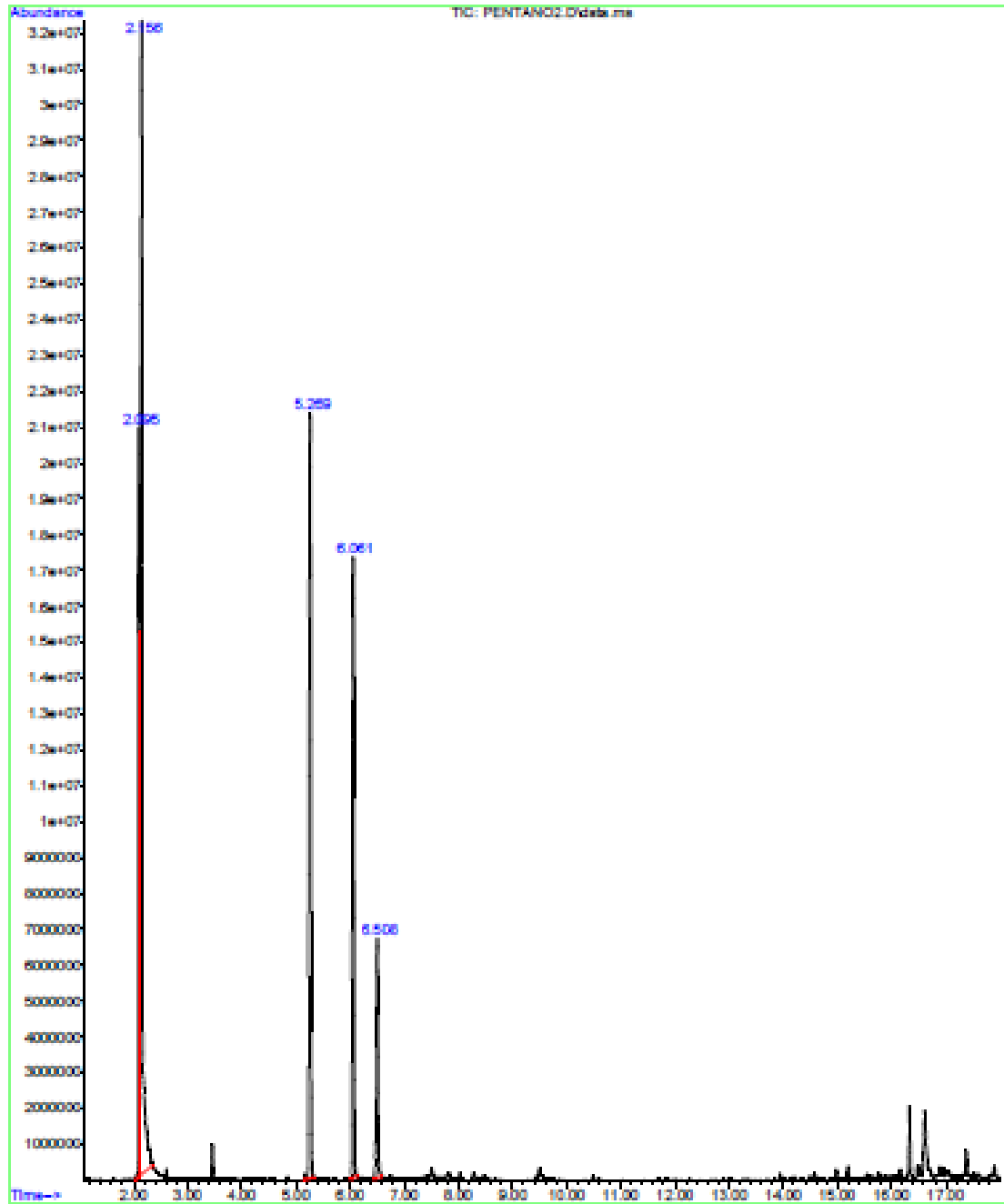
La realización de las pruebas uso una notación. La referencia de cada PENTANO que fue el nombre utilizado en la cromatografía se especifica a continuación:

DATA FILE	PRUEBA
PENTANO1	Cu-140°C-4g-4h
PENTANO2	Cu-150°C-4g-4h
PENTANO3	Cu-150°C-4g-4h
PENTANO4	Cu-150°C-4g-4h
PENTANO5	Pd-150°C-4g-4h
PENTANO6	Pd-120°C-4g-4h
PENTANO7	Cu-140°C-4g-4h
PENTANO8	Pd-140°C-4g-4h
PENTANO9	Cu-140°C-4g-4h
PENTANO10	Pd-140°C-4g-4h
PENTANO11	Cu-140°C-4g-8h
PENTANO12	Pd-140°C-4g-8h
PENTANO13	Cu-100°C-4g-8h
PENTANO14	Pd-100°C-4g-8h
PENTANO15	Cu-100°C-8g-8h
PENTANO16	Pd-100°C-8g-8h

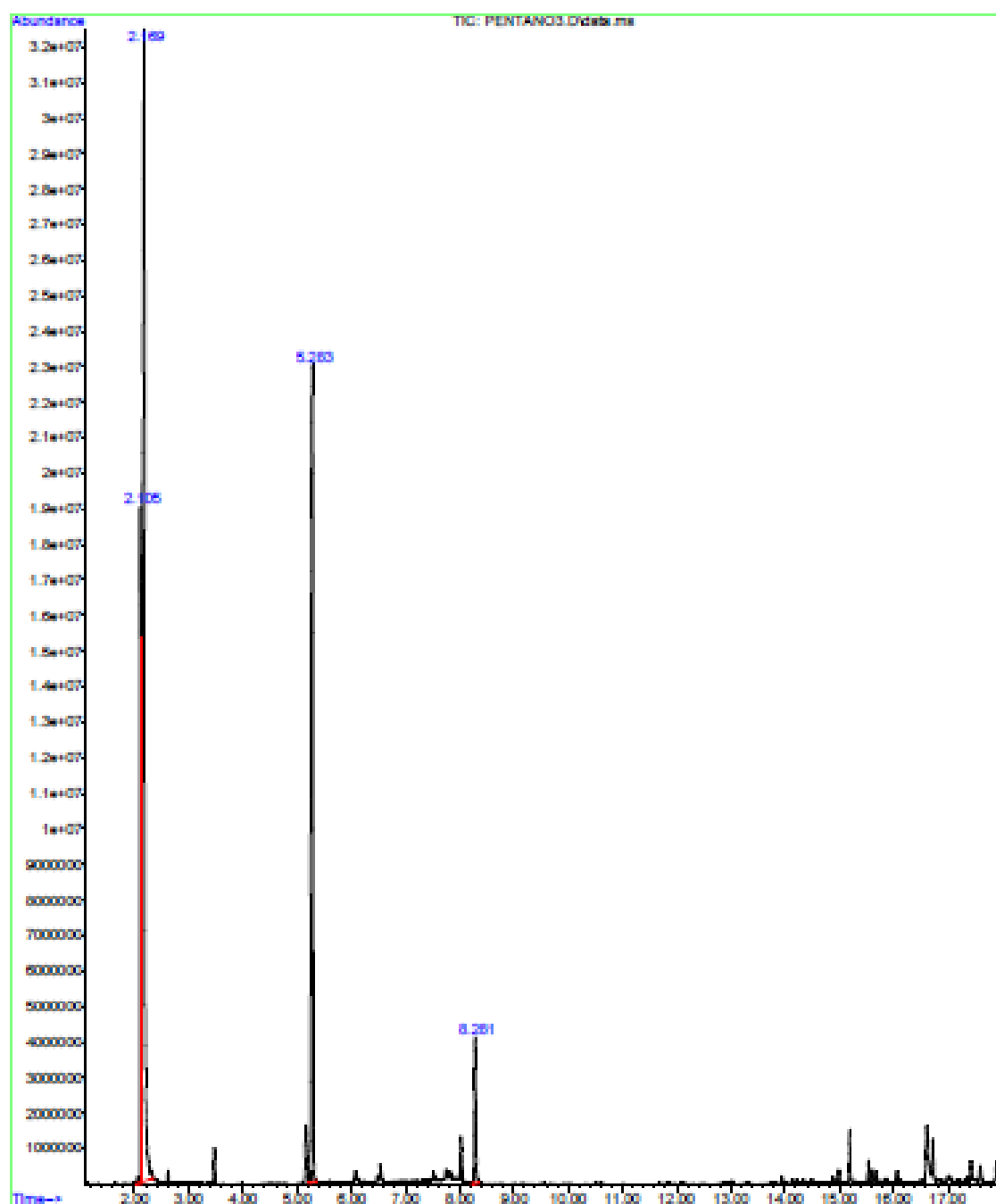
File : C:\msdchem\CORRIDAS\FUNFUNDAL\MURSTIAS VARIAS\PENTANO1RR.D  
Operator :  
Acquired : 26 Jan 2012 9:28 using AcqMethod HIDROCARBUROSNC.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: PENTANO1RR  
Misc Info :  
Vial Number: 1



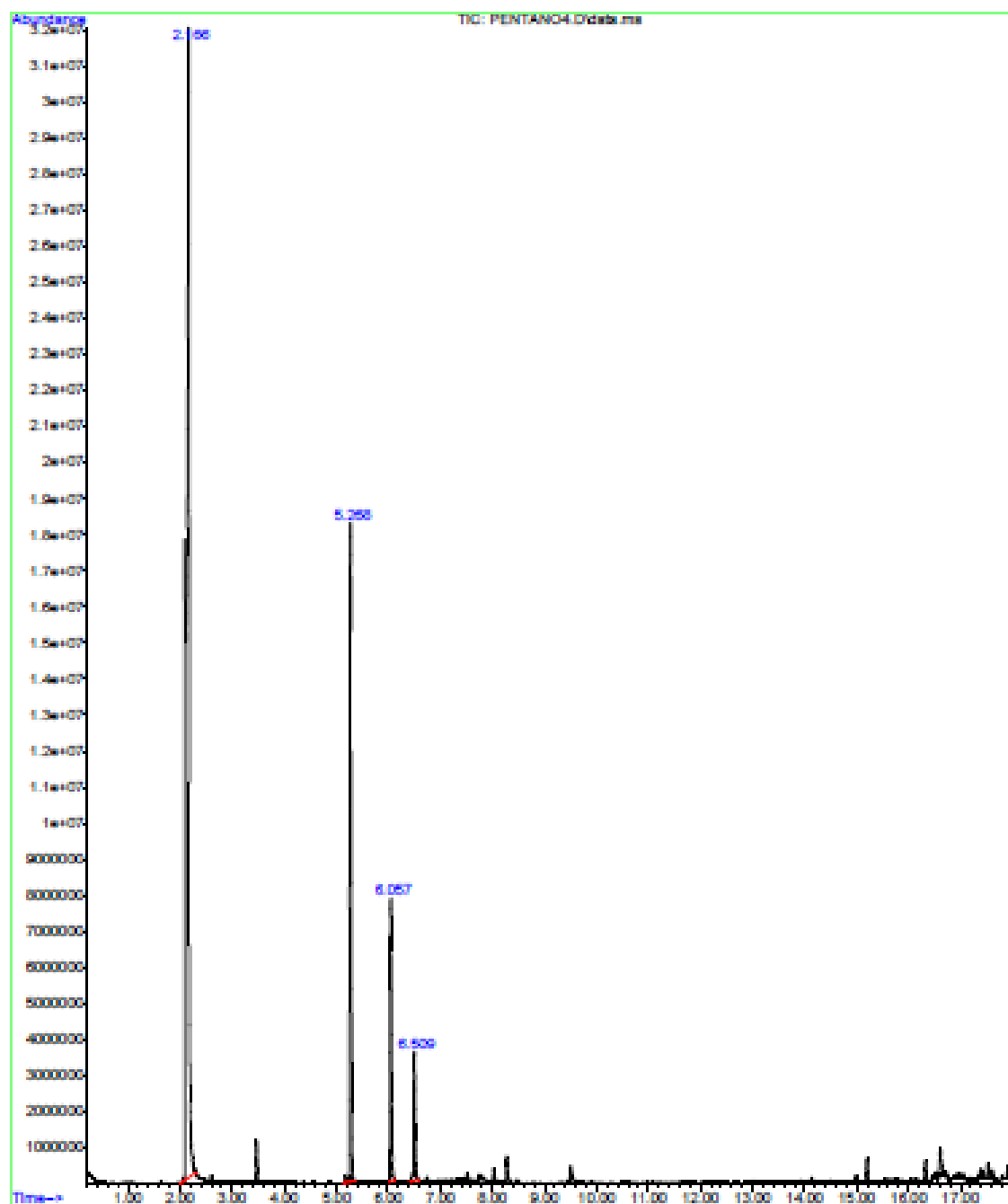
File : C:\medchem\CORRIDAS\FURFURAL\MUESTRAS VARIAS\PESTANCO.D  
Operator :  
Acquired : 14 Feb 2012 14:16 using AcqMethod FURFURAL1.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: M1  
Misc Info :  
Vial Number: 1



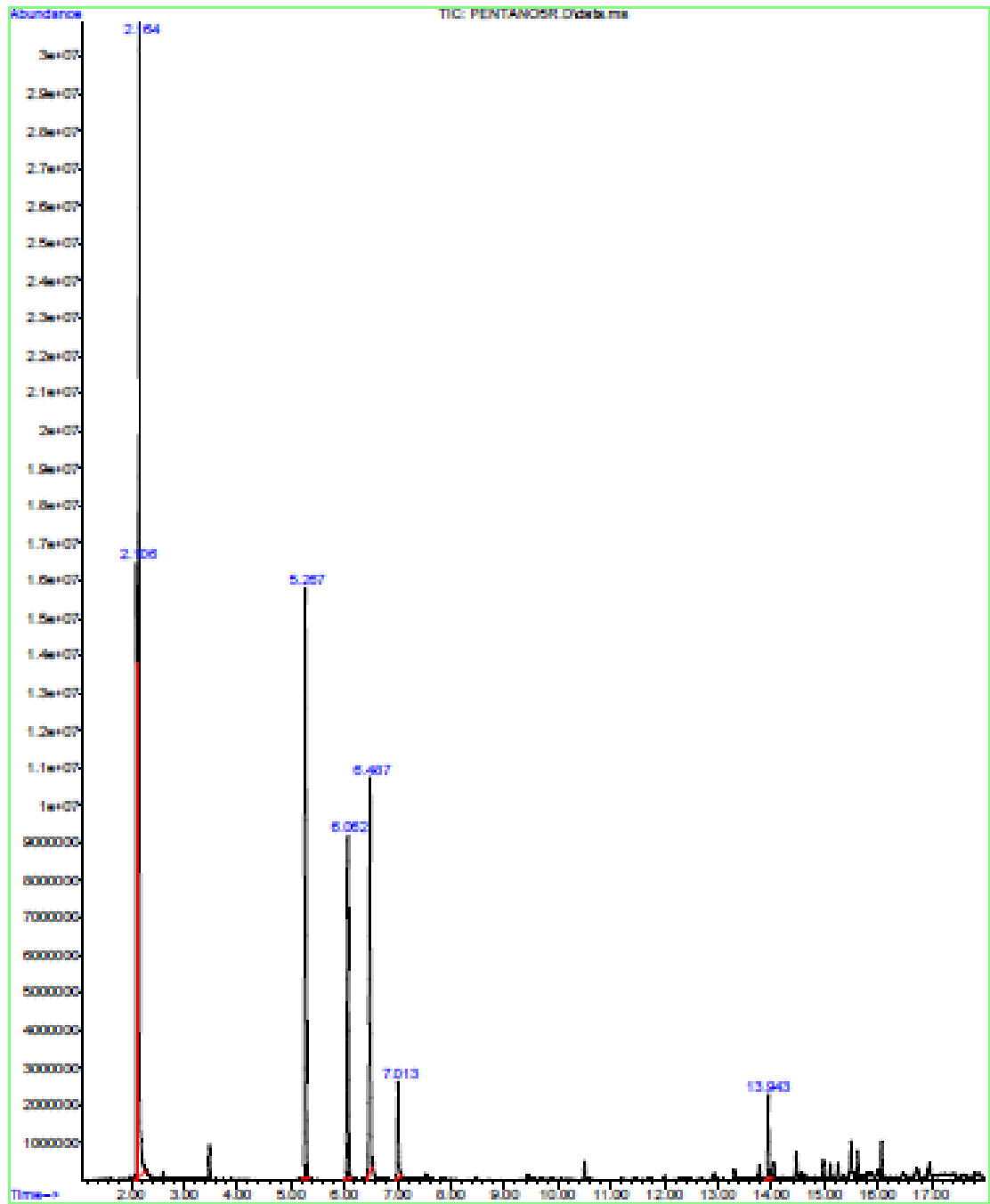
File : C:\msdchem\CORRIDAS\FURFURAL\MUESTRAS VARIAS\PENTANOS.D  
Operator : MIC  
Acquired : 16 Feb 2012 13:34 using AcqMethod FURFURAL1.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: PENTANOS  
Misc Info :  
Vial Number: 1



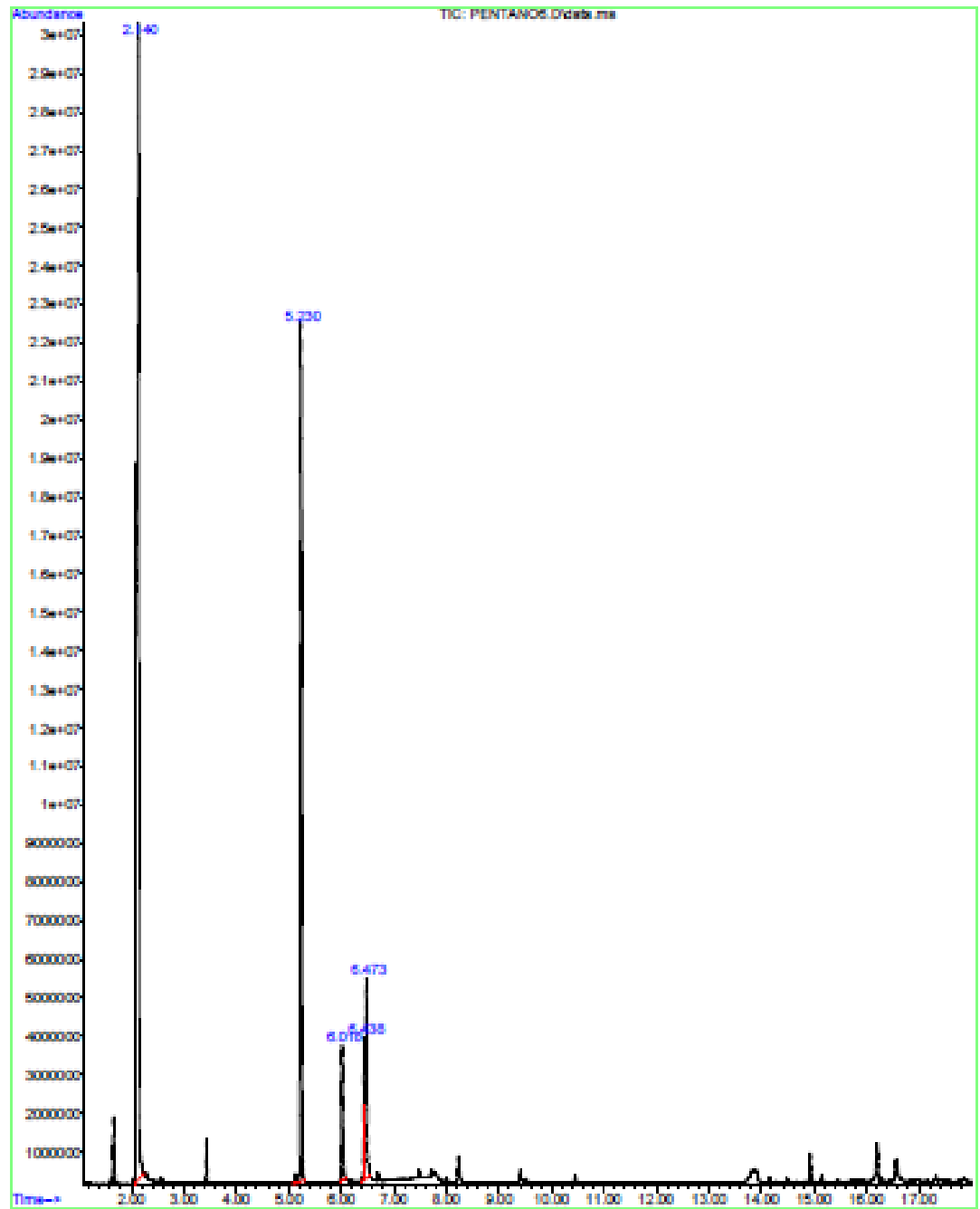
File :C:\medchem\CORRIDAS\FURFURAL\MURSTIAS VARIAS\FENTANO4.D  
Operator : MHC  
Acquired : 21 Feb 2012 16:40 using AcqMethod FURFURAL1.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: FENTANO4  
Misc Info :  
Vial Number: 1



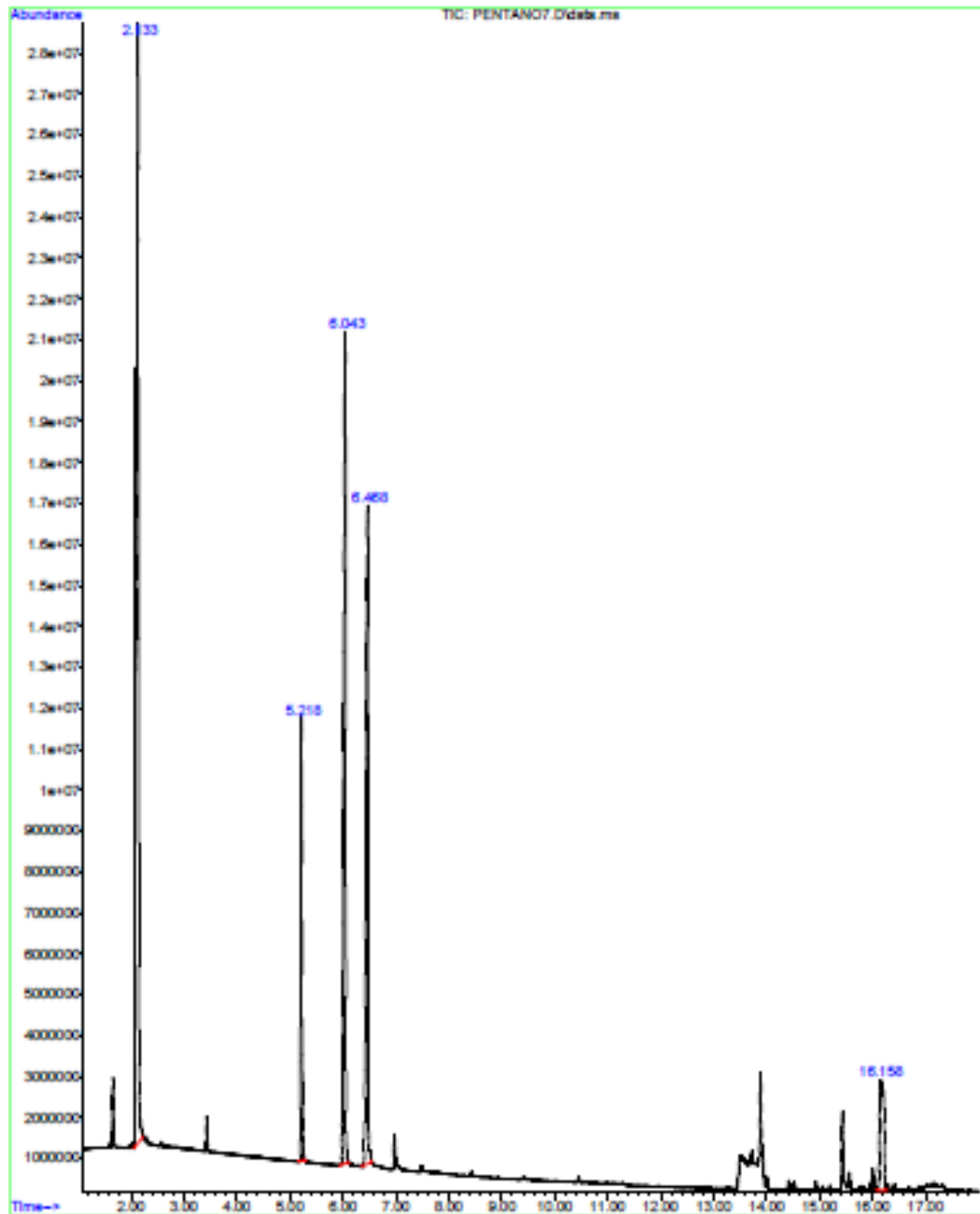
File : C:\medchem\CONRIDAS\FURFURAL\MUESTRAS VARIAS\PENTANOSR.D  
Operator : MDC  
Acquired : 24 Feb 2012 16:18 using AcqMethod FURFURAL1.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: PENTANOSR  
Misc Info :  
Vial Number: 1



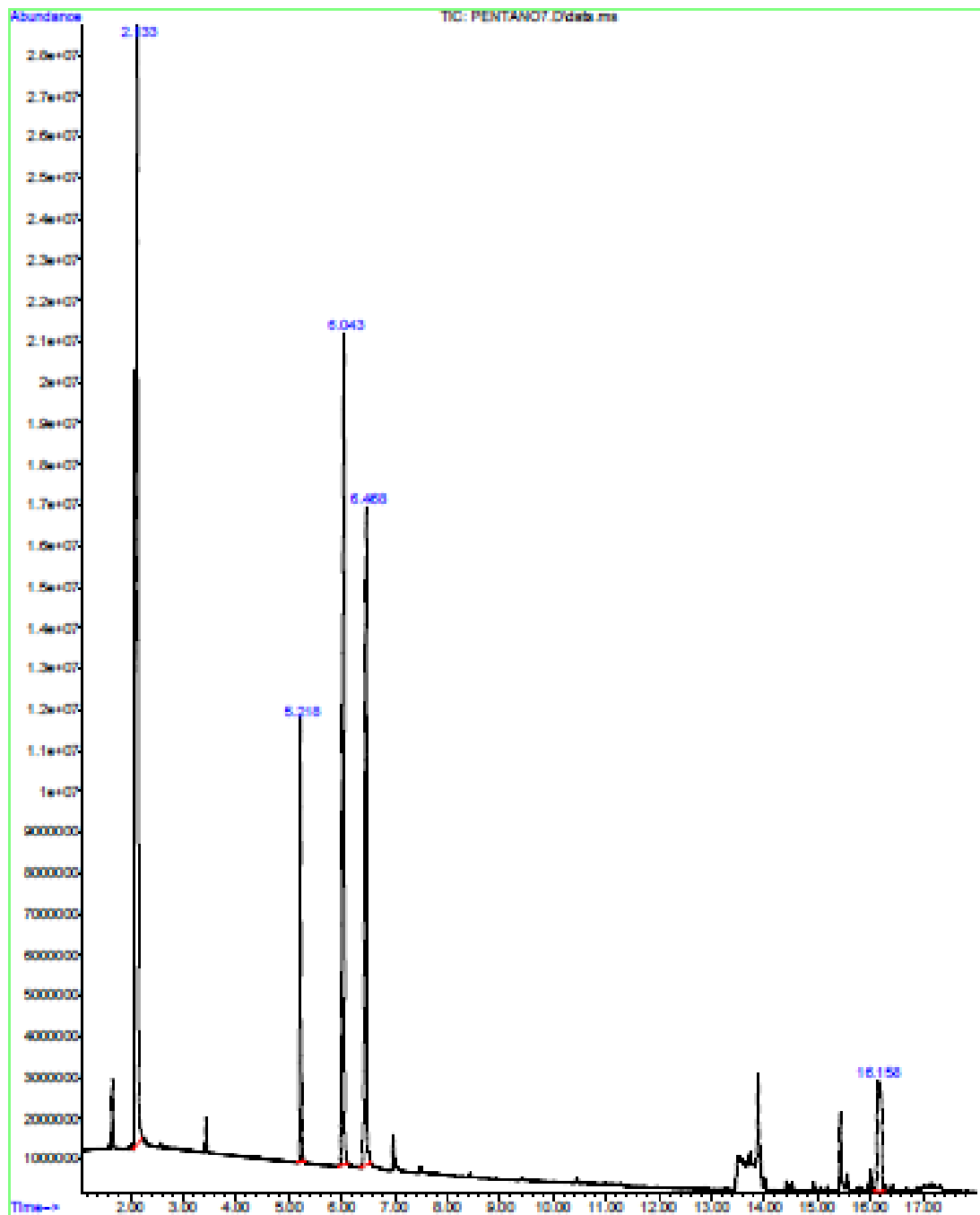
File : C:\medchem\CORRIDAS\FURFURAL\GASMS\FENTANOS.D  
Operator : NRC  
Acquired : 26 Apr 2012 16:36 using AcqMethod FURFURAL.M  
Instrument : GC-MSD TR90A-5975C  
Sample Name: FENTANOS  
Misc Info :  
Vial Number: 1



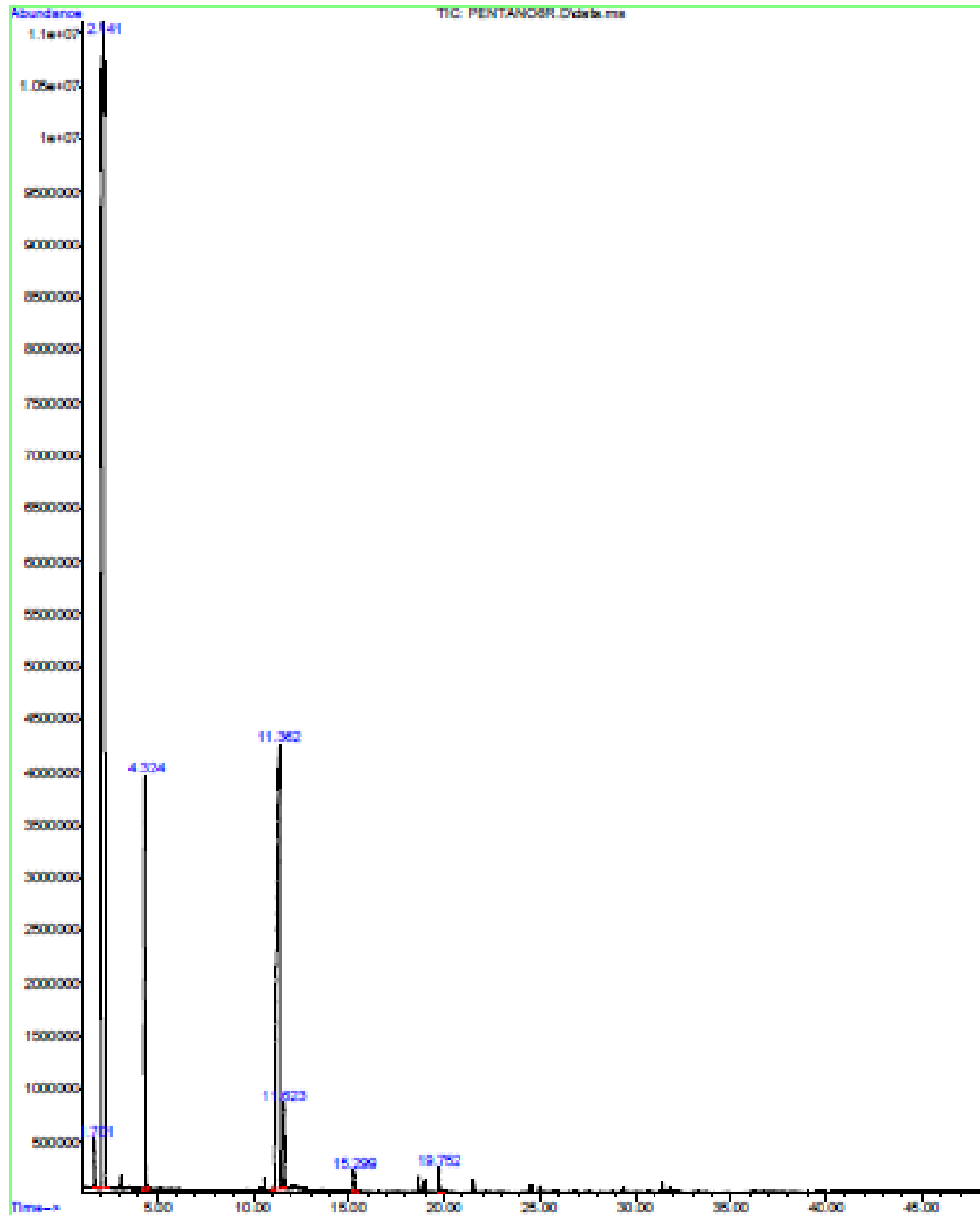
File : C:\msdchem\CORRIDAS\FURFURAL\GASRS\PENTANO7.D  
Operator : MGC  
Acquired : 2 May 2012 14:51 using AcqMethod FURFURAL1.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: PENTANO7  
Misc Info :  
Vial Number: 1



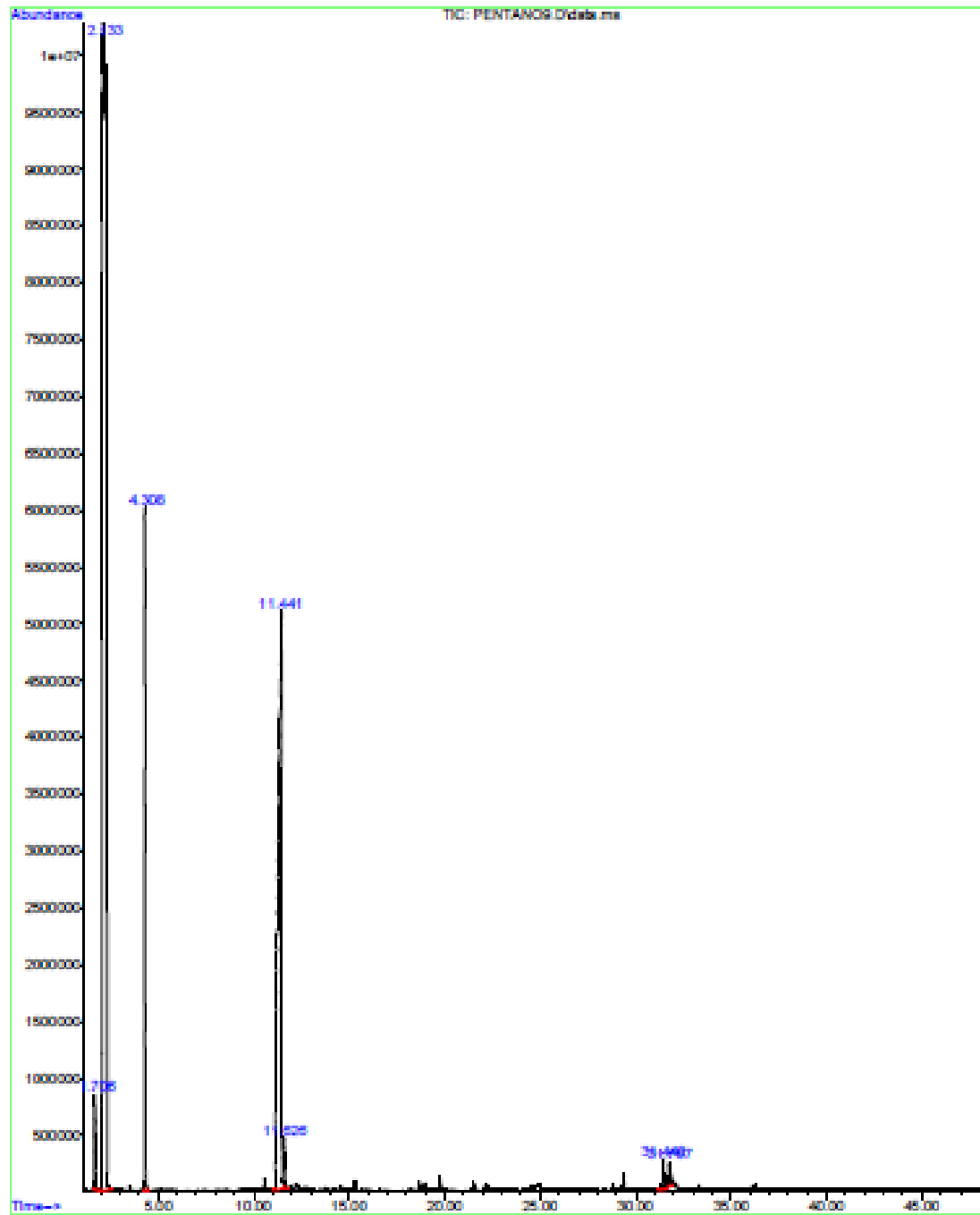
File : C:\msdchem\CONRIDAS\FURFURAL\GASIS\FURFAND7.D  
Operator : MDC  
Acquired : 2 May 2012 14:51 using AcqMethod FURFURAL1.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: FURFAND7  
Misc Info :  
Vial Number: 1



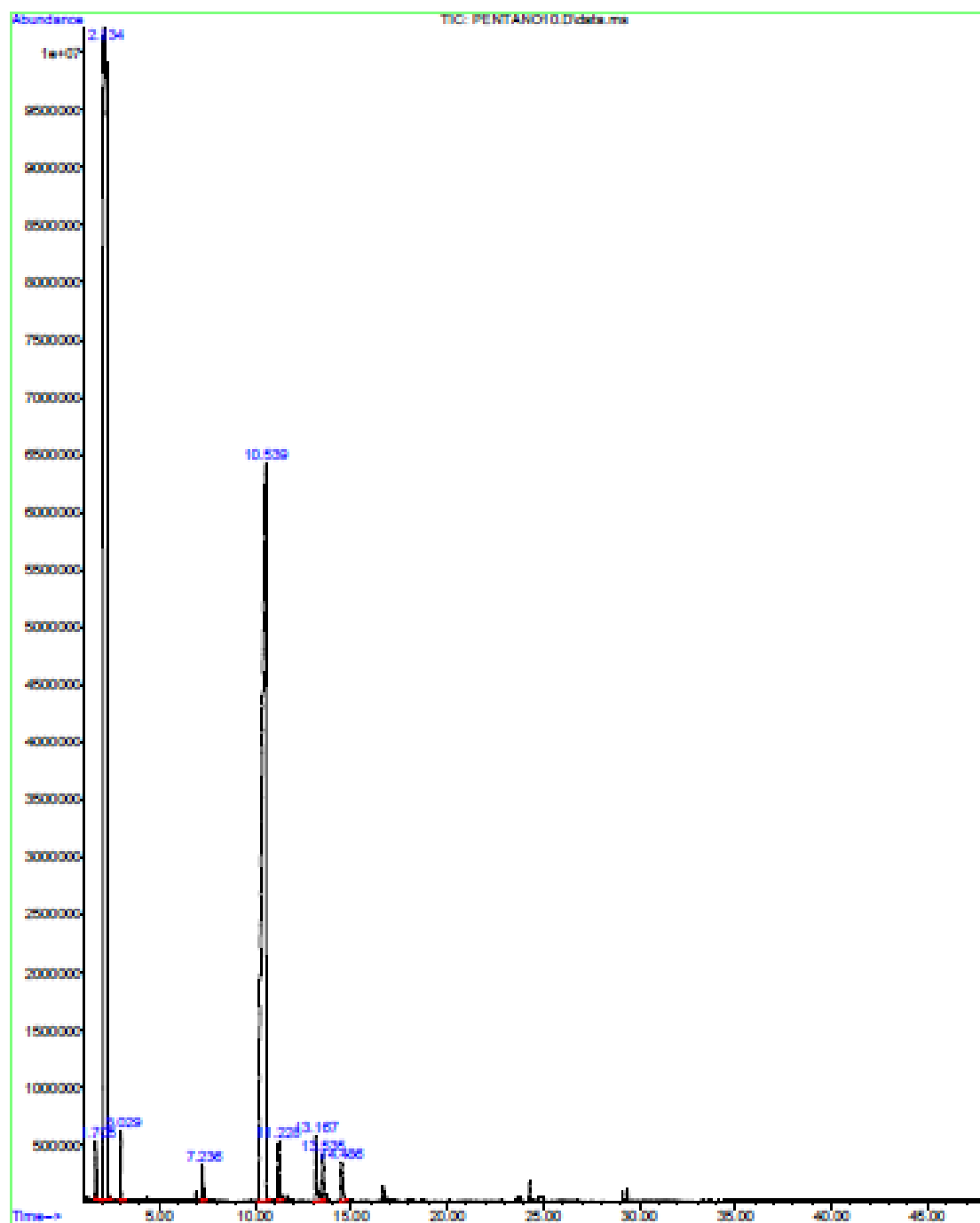
File :C:\msdchem\CORRIDAS\FURFURAL\MURSTRAS VARIAS\PENTANOR.D  
Operator : NHC  
Acquired : 8 May 2012 7:44 using AcqMethod FURFURAL2.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: PENTANOR  
Misc Info :  
Vial Number: 1



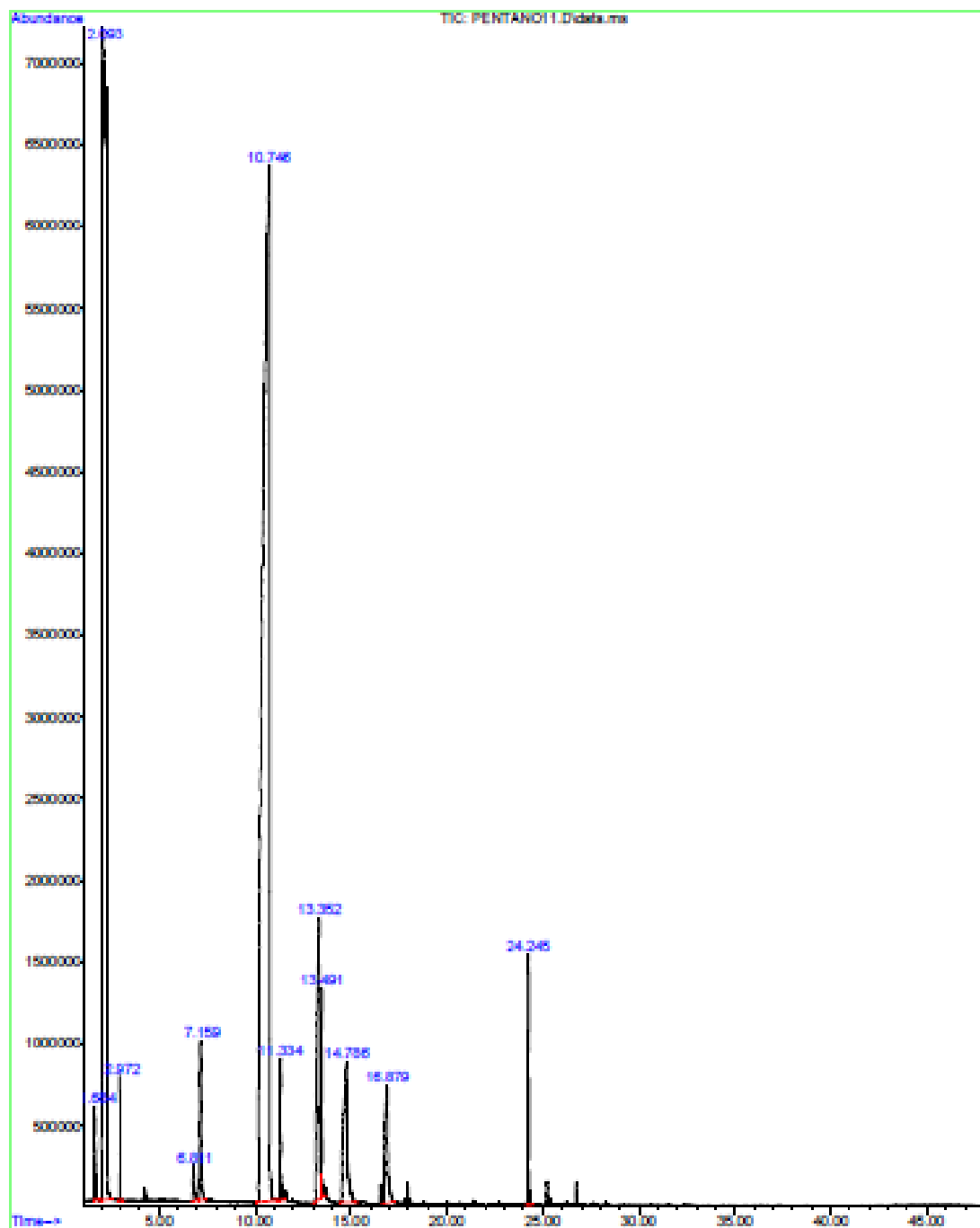
File : C:\msdchem\CORRIDAS\FURFURAL\MUESTRAS VARIAS\PENTANOS.D  
Operator : MHC  
Acquired : 9 May 2012 13:21 using AcqMethod FURFURAL2.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: PENTANOS  
Misc Info :  
Vial Number: 1



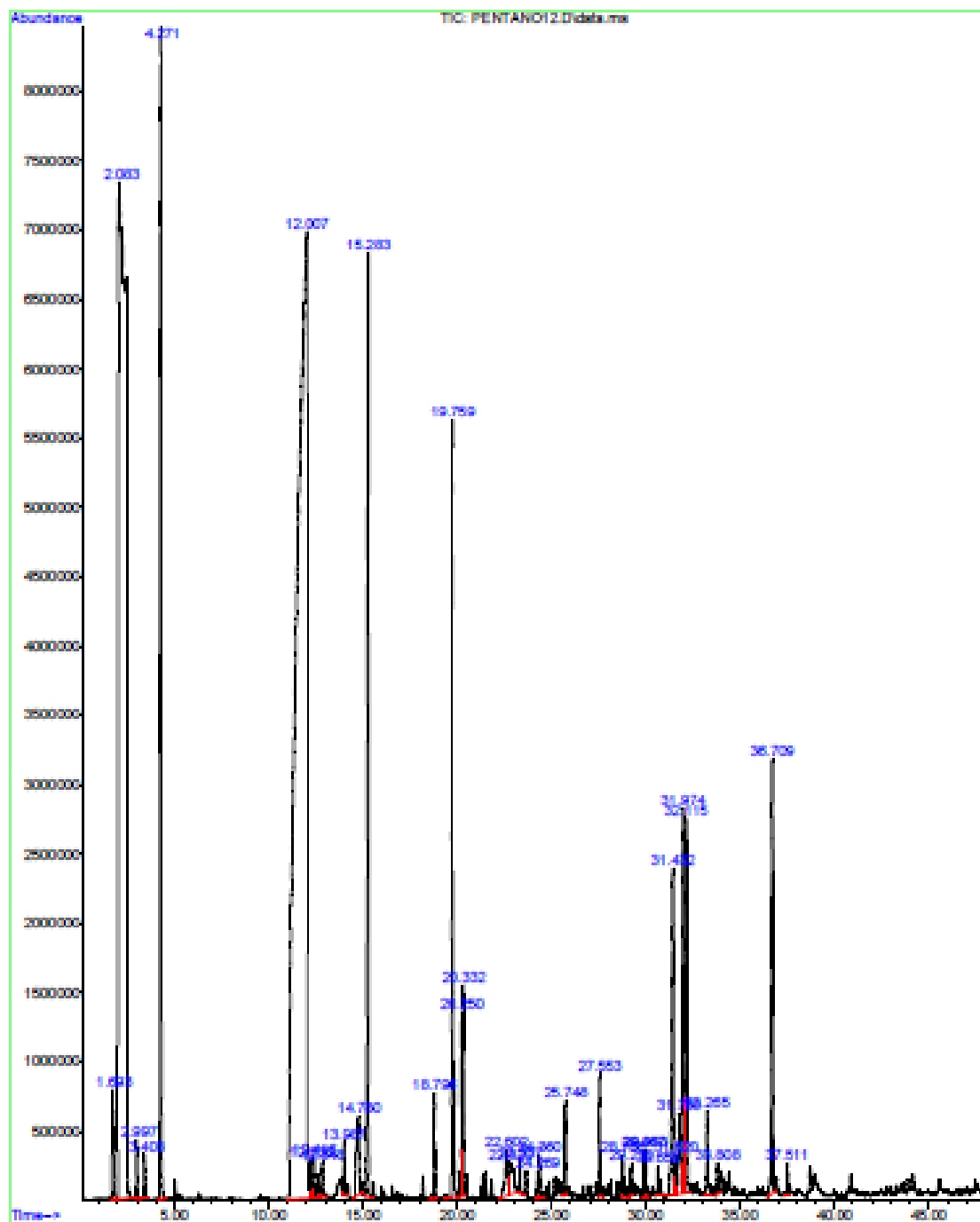
File : C:\msdchem\CORRIDAS\FURFURAL\MUESTRAS VARIAS\PENTANO10.D  
Operator : NRC  
Acquired : 11 May 2012 13:38 using AcqMethod FURFURAL2.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: PENTANO10  
Misc Info :  
Vial Number: 1



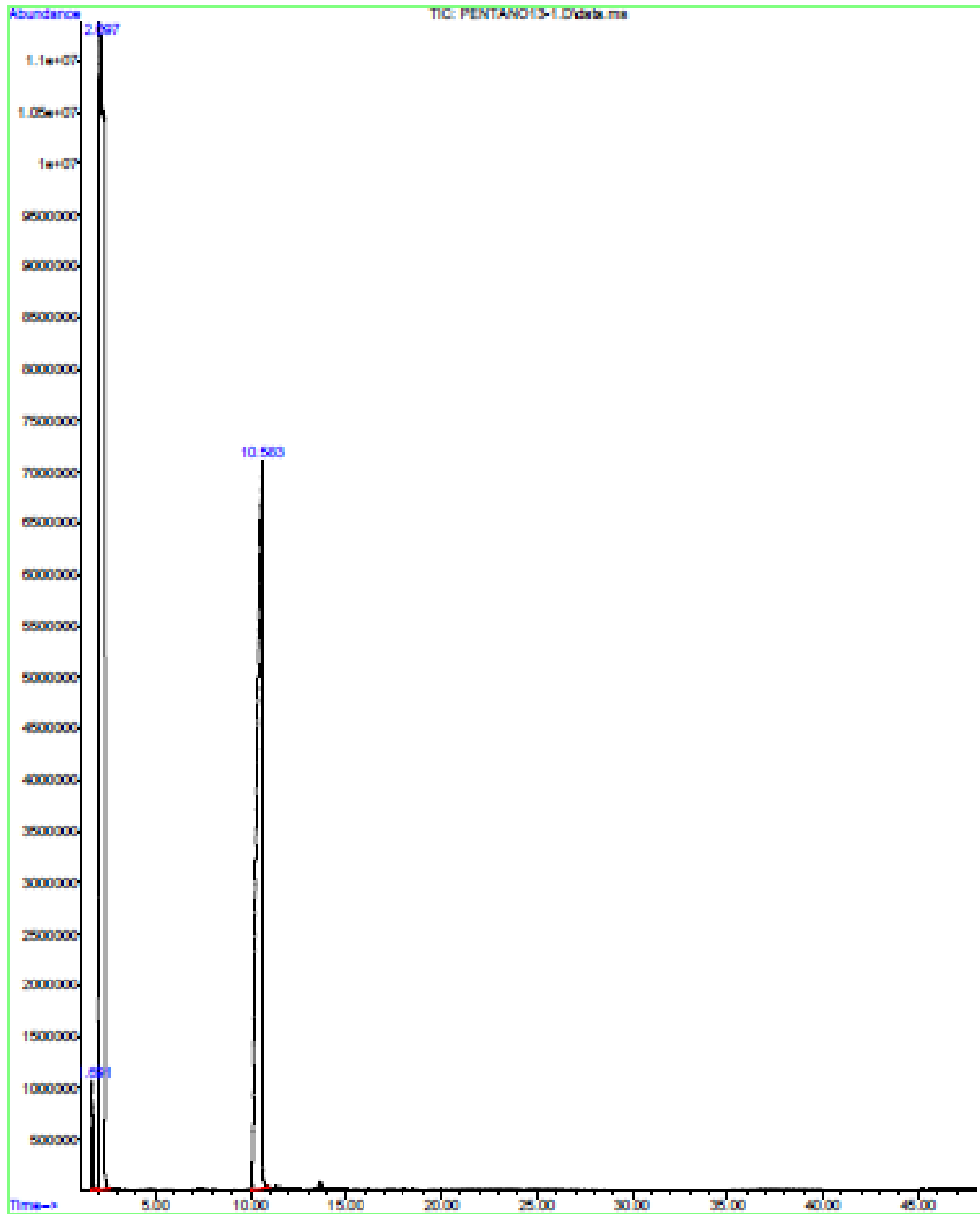
File : C:\msdchem\CONRIDAS\FURFURAL\MURSTIAS VARIAS\PENTANO11.D  
Operator : MIC  
Acquired : 15 May 2012 15:24 using AcqMethod FURFURAL2.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: PENTANO11  
Misc Info :  
Vial Number: 1



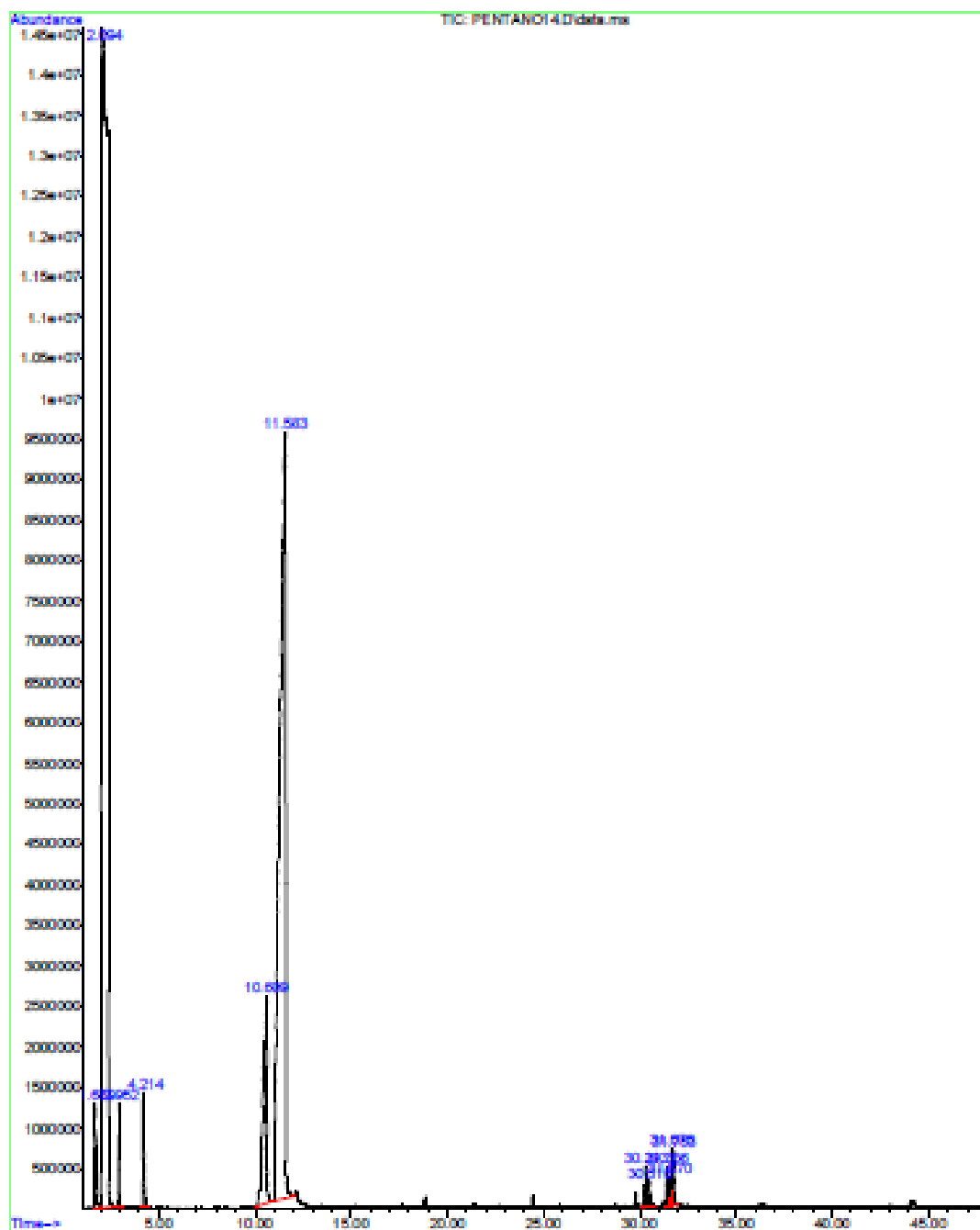
File : C:\medchem\CORRIDAS\FURFURAL\MUESTRAS VARIAS\PENTANO12.D  
 Operator : NDC  
 Acquired : 17 May 2012 16:08 using AcqMethod FURFURAL2.M  
 Instrument : GC-MSD T890A-5975C  
 Sample Name: PENTANO12  
 Misc Info :  
 Vial Number: 1



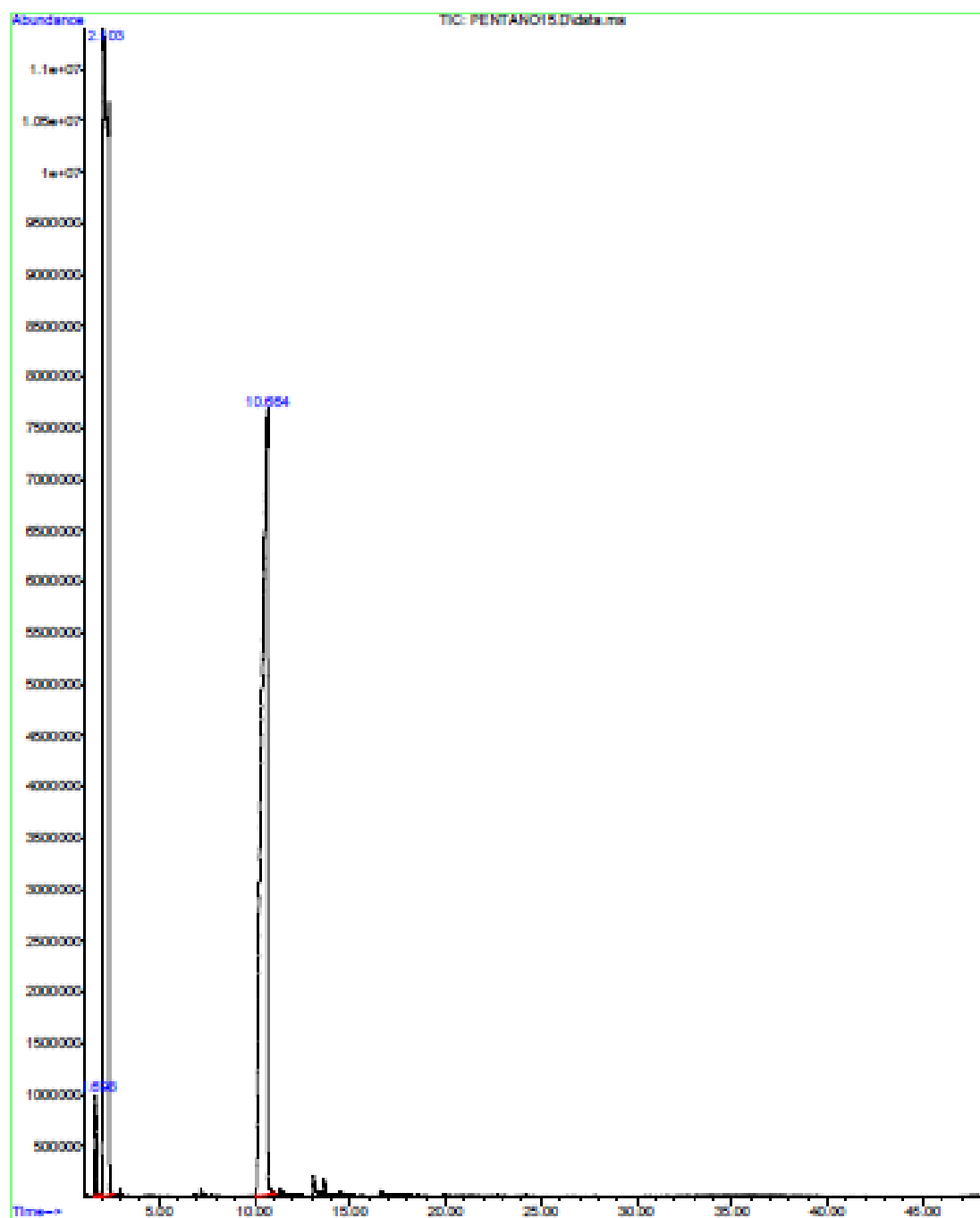
File :C:\medchem\CORRIDAS\FURFURAL\MUESTRAS VARIAS\PENTANO13-1.D  
Operator : NHC  
Acquired : 30 May 2012 12:14 using AcqMethod FURFURAL2.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: PENTANO13-1  
Misc Info :  
Vial Number: 1



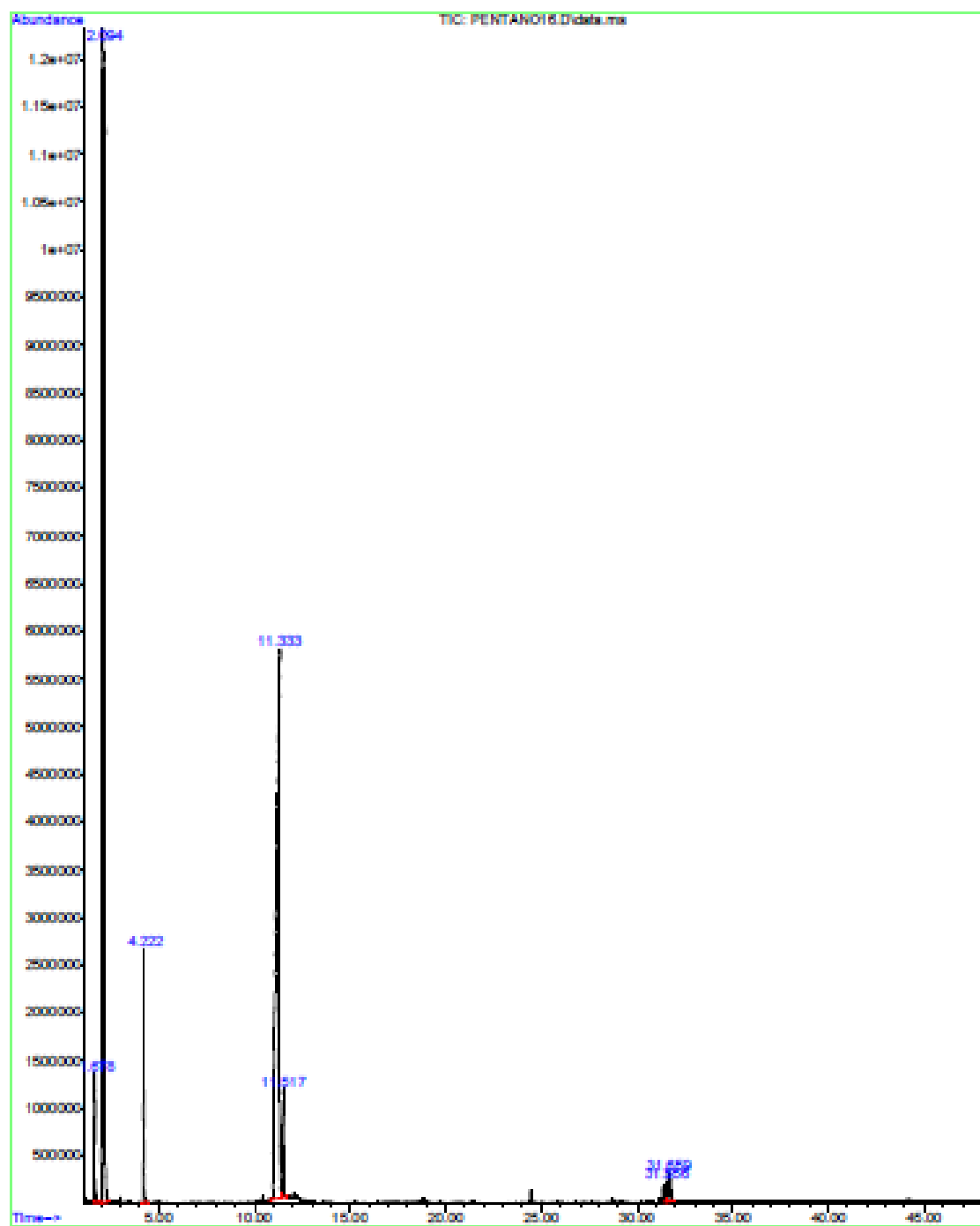
File : C:\medchem\CORRIDAS\FURFURAL\MUNSTIAS VARIAS\PENTANO14.D  
Operator : MSC  
Acquired : 29 May 2012 16:03 using AcqMethod FURFURAL2.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: PENTANO14  
Misc Info :  
Vial Number: 1



File : C:\medchem\CORRIDAS\FURFURAL\MUESTRAS VARIAS\PENTANO15.D  
Operator : NDC  
Acquired : 31 May 2012 15:46 using AcqMethod FURFURAL2.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: PENTANO15  
Misc Info :  
Vial Number: 1



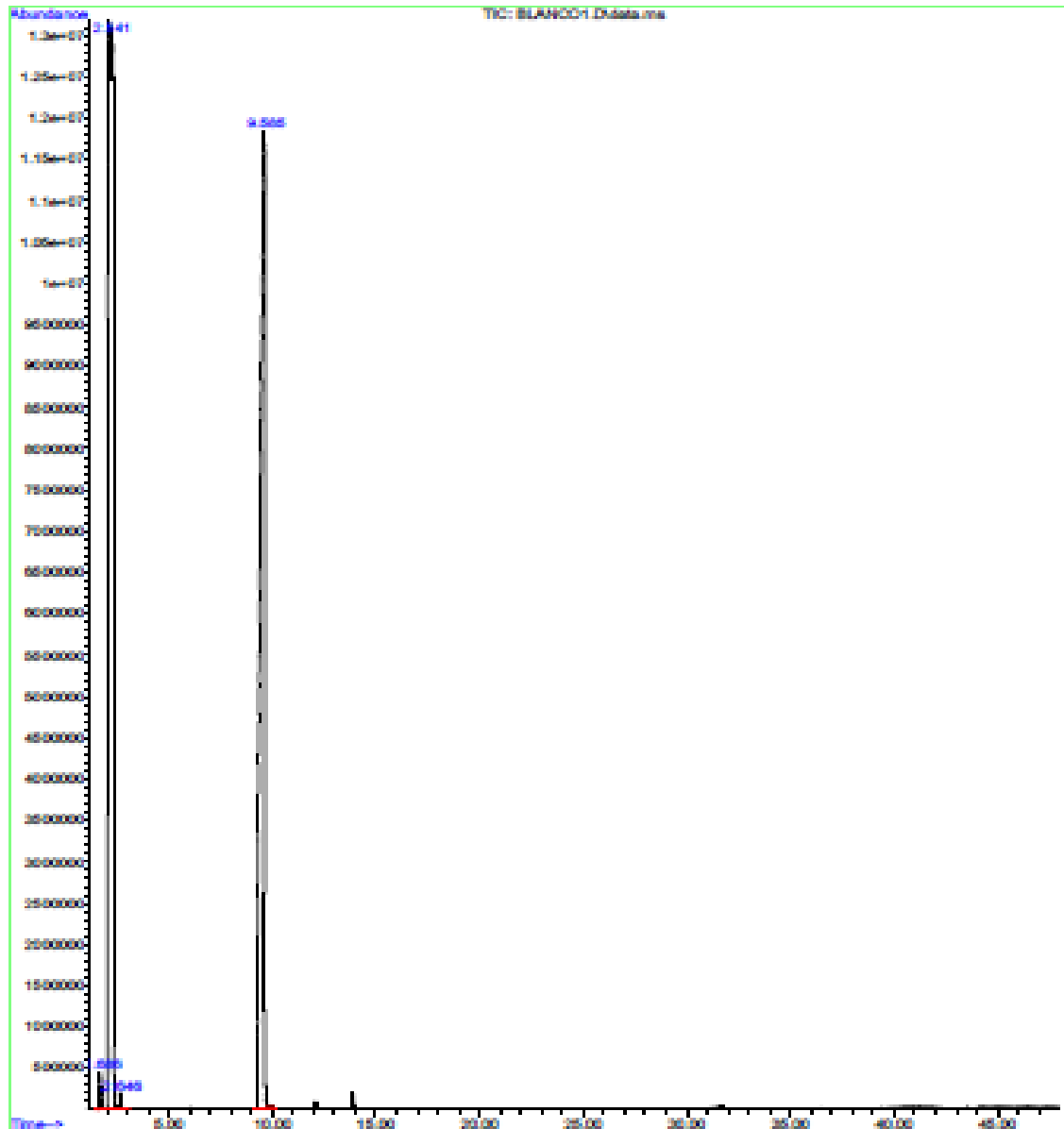
File : C:\medchem\CORRIDAS\FUNFURAL\MUESTRAS VARIAS\PENTANO16.D  
Operator : MHC  
Acquired : 5 Jun 2012 9:51 using AcqMethod FUNFURAL2.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: PENTANO16  
Misc Info :  
Vial Number: 1



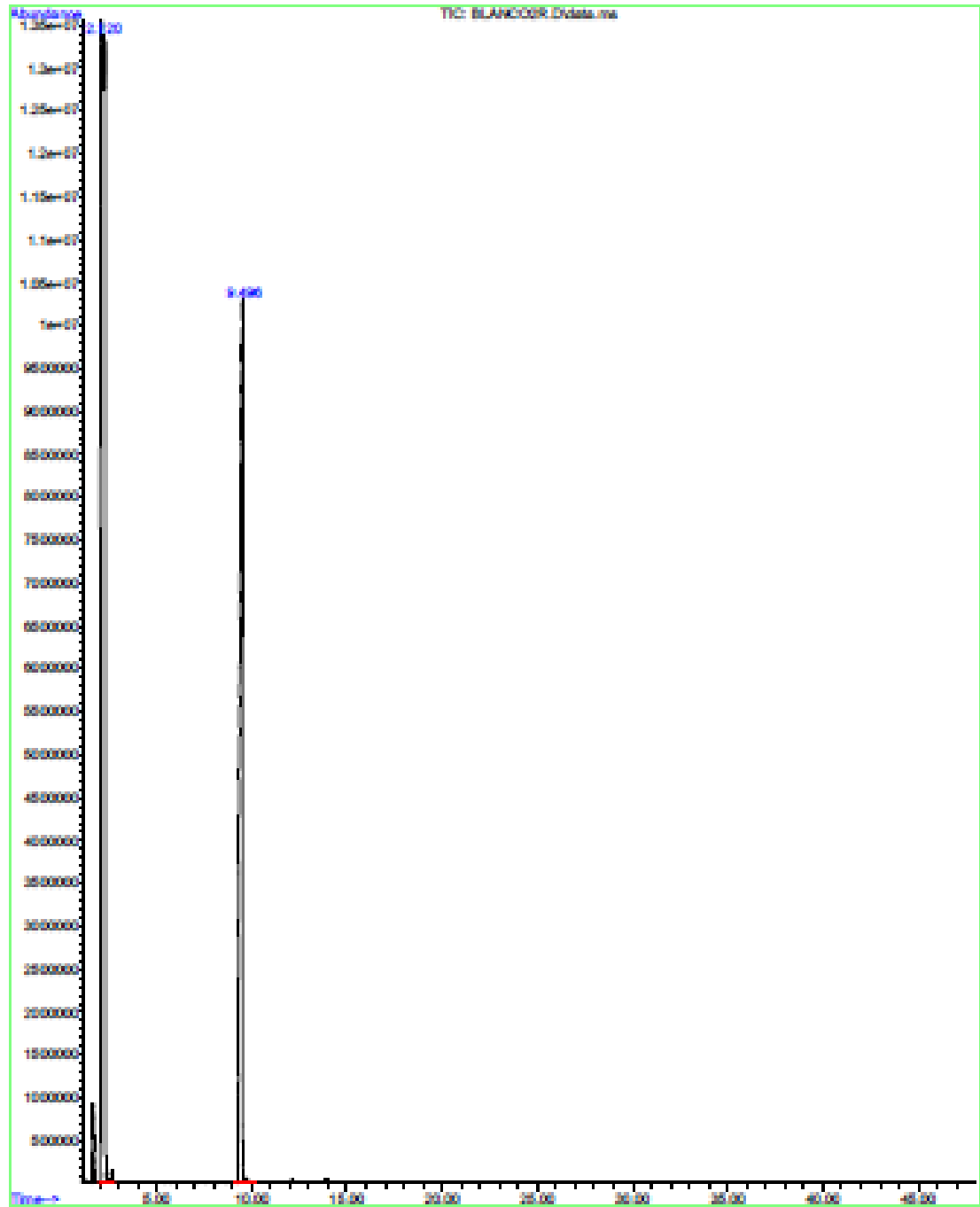
# Anexo C

## Cromatogramas Blancos

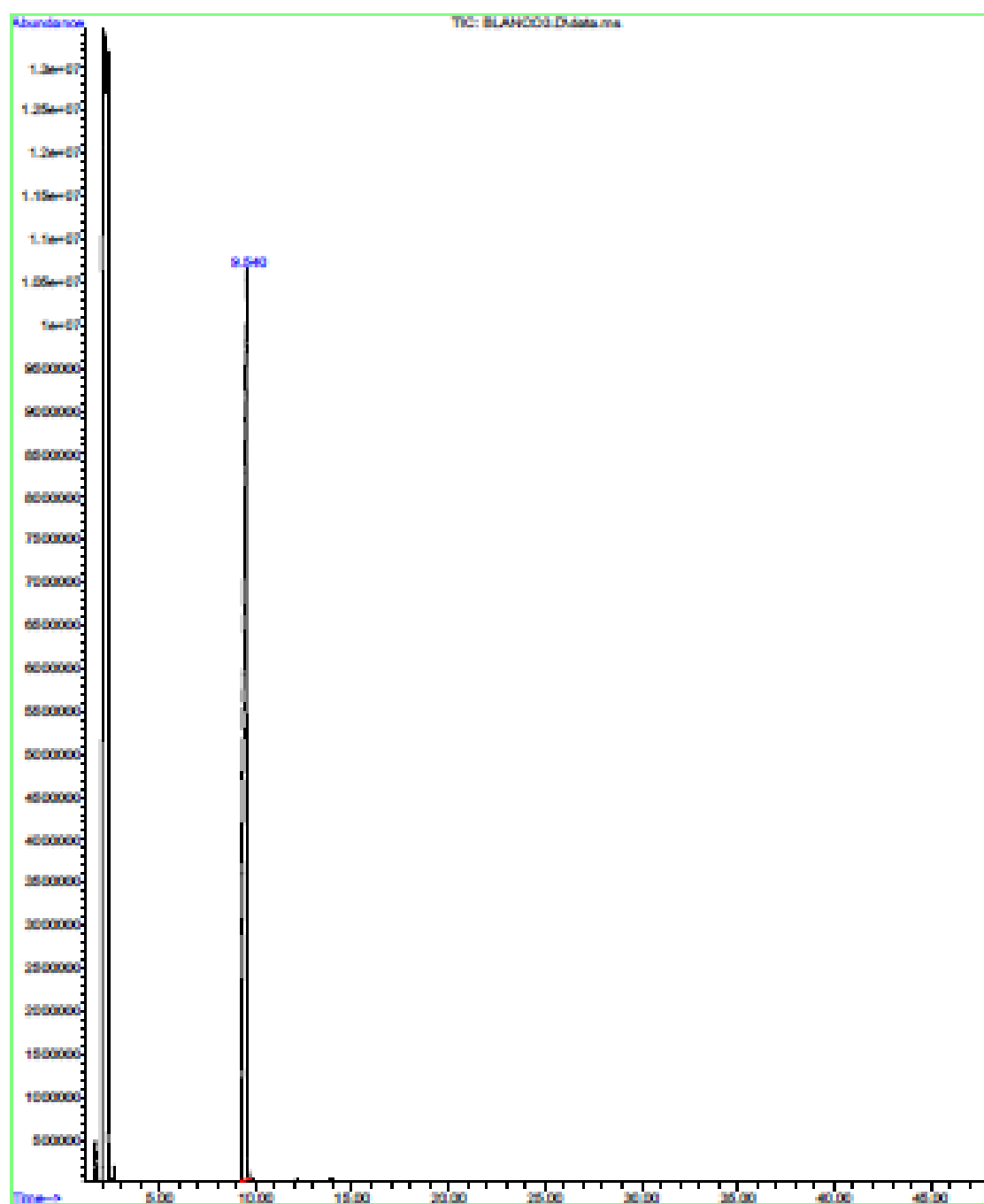
File : C:\medchem\DOSSIERIAS\FURFURAL\BLANCOS\BLANCO1.D  
Operator : NHC  
Acquired : 21 Jul 2012 10:17 using AcqMethod FURFURAL.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-6970C  
Sample Name : BLANCO1  
Misc Info : CATALIZADOR PALADIO  
Vial Number : 1



File :C:\msdchem\000011045\FURFURAL\BLANCOG\BLANCOG.D  
Operator : NDC  
Acquired : 1 Aug 2012 13:59 using AcqMethod FURFURAL.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-6976C  
Sample Name: BLANCOG  
Misc Info : CATALIZADOR PALADIO  
Vial Number: 1



File :C:\medchem\CORREIAS\FURFURAL\BLANCOS\BLANCO1.D  
Operator : NHC  
Acquired : 31 Jul 2012 13:10 using AcqMethod FURFURAL2.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-5975C  
Sample Name: BLANCO1  
Misc Info : CATALIZADOR COSUR  
Vial Number: 1



File :C:\medchem\CORREIDAS\FURFURAL\BLANCOS\BLANCO4.D  
Operator : NRC  
Acquired : 31 Jul 2012 14:34 using AcqMethod FURFURAL2.M  
Instrument : GC-MSD 7890A-6975C  
Sample Name: BLANCO4  
Misc Info : CATALIZADOR COBRE  
Vial Number: 1

